

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

Т. Д. ПАНАЙОТОВА

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ  
З КУРСУ

# ***Хімія води***

*(для студентів 3 курсу денної та заочної форм навчання  
за напрямом підготовки 6.060103 "Гідротехніка (водні ресурси)"  
та слухачів другої вищої освіти спеціальності  
7.06010108 "Водопостачання та водовідведення")*

Харків – ХНУМГ – 2013

**Панайотова Т. Д.** Конспект лекцій з курсу "Хімія води" (для студентів 3 курсу денної та заочної форм навчання за напрямом підготовки 6.060103 "Гідротехніка (водні ресурси)" та слухачів другої вищої освіти спеціальності 7.06010108 "Водопостачання та водовідведення") / Т. Д. Панайотова; Харк. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Х.: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2013. – 105 с.

Автор: Т. Д. Панайотова

Рецензент: проф. С. С. Душкін

Рекомендовано кафедрою хімії,  
протокол № 5 від 25.01.2010 р.

## ЗМІСТ

Вступ . . . . .	5
Тема 1. Властивості води . . . . .	5
1.1 Склад води та її будова . . . . .	6
1.2 Фізичні властивості води, їх аномальність . . . . .	7
1.3 Діаграма стану води. . . . .	9
1.4 Хімічні властивості води . . . . .	10
Тема 2. Розчини . . . . .	12
2.1 Характеристика розчинів. Процес їх утворення . . . . .	12
2.2 Способи вираження концентрації розчиненої речовини . . . . .	13
2.3 Властивості розбавлених розчинів неелектролітів . . . . .	16
2.4 Властивості розчинів електролітів. . . . .	19
2.4.1 Електролітична дисоціація . . . . .	19
2.4.2 Особливості розчинів сильних електролітів . . . . .	24
2.4.3 Добуток розчинності . . . . .	25
2.5 Електролітична дисоціація води . . . . .	27
2.5.1 Водневий показник (рН) . . . . .	27
2.5.2 Гідроліз солей . . . . .	29
Тема 3. Дисперсні системи . . . . .	33
3.1 Класифікація дисперсних систем . . . . .	34
3.1.1 Суспензії, емульсії, піни, колоїдні розчини . . . . .	35
3.2 Способи одержання колоїдних систем. . . . .	36
3.3 Будова міцел ліофобних золів . . . . .	39
3.4 Молекулярно - кінетичні властивості дисперсних систем. . . . .	41
3.5 Седиментація. Седиментаційний аналіз . . . . .	43
3.6 Оптичні властивості дисперсних систем . . . . .	48
Тема 4. Природні води як багатокомпонентні дисперсні системи . . . . .	51
4.1 Неорганічні й органічні домішки природних вод. . . . .	51
4.2 Класифікація природних вод і їхніх домішок. . . . .	53
4.3 Основні показники якості води . . . . .	59
4.4 Методи очищення природних і стічних вод. . . . .	60
4.4.1 Основні методи очищення природних і стічних вод. . . . .	60
4.4.2 Дезодорація води . . . . .	64
4.4.3 Дегазація води . . . . .	64
4.4.4 Стабілізація води . . . . .	65
Теоретичні основи процесів очищення природних і стічних вод . . . . .	69

Тема 5. Адсорбція в очищенні води . . . . .	69
5.1 Поверхневі явища. Поверхнево-активні речовини (ПАР) . . . . .	69
5.2 Сорбційні процеси . . . . .	71
5.3 Адсорбція на межі розподілу тверде тіло – рідина . . . . .	76
5.4 Адсорбенти . . . . .	77
Тема 6. Іонний обмін в очищенні води . . . . .	80
6.1 Іонообмінна адсорбція . . . . .	80
6.2 Іоніти . . . . .	82
6.3 Пом'якшення та демінералізація води . . . . .	84
Тема 7. Коагуляція в процесах очищення води. . . . .	85
7.1 Електричні властивості дисперсних систем. Будова подвійного електричного шару (ПЕШ). . . . .	85
7.2 Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем . . . . .	89
7.3 Коагуляція ліофобних колоїдних систем. . . . .	90
7.4 Теорії стійкості і коагуляції колоїдних систем . . . . .	92
Тема 8. Коагулянти . . . . .	97
8.1 Прояснення води коагулюванням . . . . .	97
8.2 Доза коагулянту . . . . .	100
8.3 Флокулянти . . . . .	101
8.4 Флотаційний метод очищення стічних вод . . . . .	103
Джерела . . . . .	104

## ВСТУП

Навчальна дисципліна "Хімія води" знайомить студентів із властивостями води як речовини й сировини, що використовують для питних, господарчих і виробничих потреб людини.

Дисципліна "Хімія води" має на меті вивчити теоретичні засади процесів, які є основою засобів очищення води. Комплексна технологічна схема водопідготовки включає різні стадії, у тому числі коагуляцію, адсорбцію, іонний обмін, флотацію тощо. Розуміння суті фізико-хімічних процесів, що відбуваються в природному середовищі й на спорудах очищення природних і стічних вод, необхідне для вивчення дисциплін, які складають основу спеціальності "Водопостачання та водовідведення".

Процеси очищення води є основою сучасних технологій кондиціонування та підготовки води, очищення стоків, що забезпечують надійний захист природних водойм від антропогенного впливу. Вирішення основних проблем раціонального використання водних ресурсів можливе лише з позицій чистого виробництва та чистих технологій. Саме знання фізико-хімічних основ очищення води дозволить майбутнім фахівцям вирішувати завдання охорони гідросфери планети через впровадження ресурсозберігаючих технологій водокористування.

Викладення дисципліни "Хімія води" переслідує мету навчити майбутніх фахівців використовувати теоретичні положення і закони для характеристики і оцінки якості природних і стічних вод, а також для правильного вибору оптимальних заходів їхнього очищення.

Унаслідок вивчення цього курсу студенти мають знати:

- найважливіші фізико-хімічні властивості водних розчинів, показники якості води, фізико-хімічні основи очищення природних і стічних вод;
- проводити типові розрахунки кількісних характеристик найважливіших фізико-хімічних властивостей водних розчинів, виконувати визначення основних фізичних та хімічних показників якості води, проводити розрахунки, пов'язані з фізико-хімічними методами обробки води.

## ТЕМА 1. ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ

Вода є однією з найважливіших хімічних сполук для людства. Вона становить від 50–97 % ваги всіх рослин і тварин і близько 70 % ваги тіла людини. Усі хімічні реакції в організмі протікають тільки у водному середовищі. Вода – регулятор кліматичних умов на Землі, який стабілізує температуру на її поверхні, і учасник практично всіх технологічних процесів промислового і сільгоспвиробництва. Вода займає майже 75 % поверхні Землі. Світові запаси води величезні. Однак 97 % водних ресурсів припадає на частку океанів і морів, в яких вода занадто солоня. Прісна вода міститься у джерелах, річках, прісних озерах, водосховищах, підземних резервуарах (артезіанська вода), у хмарах, льодовиках тощо. За різними даними частка прісної води на Землі – 2,5–3 %. При цьому близько 85–90 % запасів прісної води міститься у льодах Антарктиди. Існує два джерела прісної води: поверхневі води і ґрунтові води. Постійно контактуючи з безліччю речовин, вода фактично завжди є розчином певного

складу. Водні розчини поширені в живій і неживій природі й мають величезне значення для існування життя в цілому. Як відомо, життя зародилося у воді і залишається тісно пов'язаним із водою. Будь-яка клітина живого організму є водним розчином. Водними розчинами є природні води, які використовуються живими організмами для підтримки процесів життєдіяльності. Таким чином, вода як розчинник відіграє величезну роль в існуванні життя на Землі. Вона фактично є універсальним розчинником, що розчиняє найбільшу кількість речовин. Це пояснюється її фізико-хімічними властивостями.

*Ізотопний склад води.* Ізотопи — нукліди одного і того самого хімічного елемента, які мають різну атомну масу. Ізотопи певного хімічного елемента мають однаковий заряд атомного ядра, тобто один порядковий номер, і займають те саме місце в періодичній системі, мають однакову кількість протонів в ядрі атома, але відрізняються один від одного кількістю нейтронів. Переважна більшість ізотопів не має спеціальних назв, але для ізотопів деяких елементів, зокрема для ізотопів Гідрогену, існують спеціальні назви і навіть спеціальні символи:  $^1\text{H}$  — протій (H),  $^2\text{H}$  — дейтерій (D) і  $^3\text{H}$  — тритій (T). Деякі ізотопи в природі досить поширені, як, наприклад, ізотоп Оксигену  $^{16}\text{O}$  й ізотоп Гідрогену  $^1\text{H}$ , а інші ізотопи зустрічаються в дуже мізерних кількостях, як ізотопи  $^{17}\text{O}$  й  $^{18}\text{O}$  й ізотопи  $^2\text{H}$  і  $^3\text{H}$ . За хімічними властивостями всі ізотопи певного елемента дуже близькі, тому різниці між ними при хімічних реакціях не проводять. Виняток становлять лише ізотопи Гідрогену, які за своїми властивостями помітно відрізняються один від одного.

### 1.1 Склад води та її будова

Існують дев'ять стійких ізотопних різновидів води, які складаються із стабільних ізотопів Гідрогену й Оксигену:  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  — 99,73 %,  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  — 0,2 %,  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$  — 0,04 %,  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$  — 0,03 %. Інші п'ять ізотопних різновидів є у воді в мізерно малих кількостях.

Природна вода є сумішшю молекул різного ізотопного складу, причому 99,73 мол. % припадає на звичайну (легку) воду. Важка вода за своїми властивостями помітно відрізняється від звичайної. Розчинність більшості речовин у важкій воді значно менше, ніж у звичайній воді. Більш міцні зв'язки D-O призводять до певних відмінностей у кінетичних характеристиках реакцій, що протікають у важкій воді. Зокрема, протолітичні реакції та біохімічні процеси в ній уповільнені. Унаслідок цього важка вода є біологічною отрутою.

Отже, молекула води ( $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) складається з двох атомів Гідрогену ( $^1\text{H}$ ) і одного атома Оксигену ( $^{16}\text{O}$ ). Виявляється, що ледве не все різноманіття властивостей води і незвичайність їхнього прояву визначається, у кінцевому підсумку, фізичною природою цих атомів, способом їхнього об'єднання в молекулу й групуванням молекул, що утворилися.

В окремо розглянутій молекулі води атоми Гідрогену й Оксигену, точніше їхні ядра, розташовані так, що утворюють рівнобедрений трикутник. У вершині його атом Оксигену, у кутах при основі — атоми Гідрогену. Зв'язки N–O–N розташовані під кутом  $104,5^\circ$ . Атом Оксигену має більшу електронегативність, тому зв'язок O–H є полярним. Атоми Гідрогену несуть

частковий позитивний заряд, а атом Оксигену — частковий негативний заряд. У різних частинах молекули зосереджені протилежні заряди. Таким чином, молекула води є полярною, має кутову форму і є електричним диполем (рис. 1).

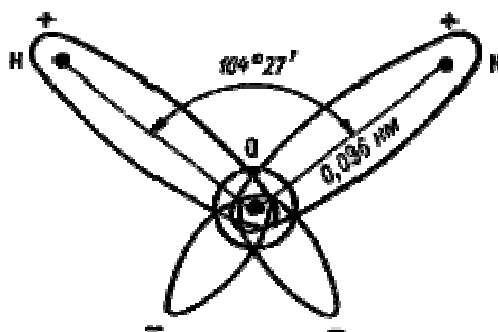
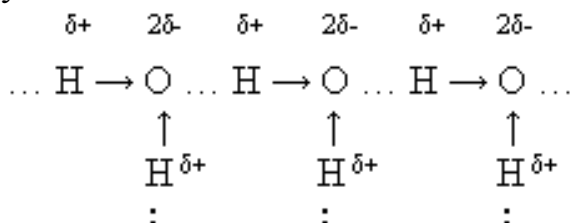


Рис. 1– Схема будови молекули води

Кожна молекула води, як магніт, притягує до себе інші молекули або іони. Тому, на відміну від більшості інших рідин, вода є ідеальним розчинником для багатьох речовин. Саме завдяки електростатичній взаємодії між частинками речовин, що розчиняються, і диполями води в розчинах утворюються гідрати. Допмагаючи контактуючим з нею молекулам розкладатися на іони, сама вода проявляє велику стійкість. З

1 млрд. молекул води дисоційованими при звичайній температурі виявляються лише дві, при цьому протон не зберігається у вільному стані ( $H^+$ ), а найімовірніше входить до складу іона гідроксонія ( $H_3O^+$ ) – гідратованого іона Гідрогену, який існує у водних розчинах кислот. Молекули в об'ємі води зближуються протилежними зарядами, виникають міжмолекулярні водневі зв'язки між ядрами Гідрогену і неподіленими електронами Оксигену, насичуючи електронну недостатність Гідрогену однієї молекули води і фіксуючи його по відношенню до Оксигену іншої молекули:



Молекули води в кристалічних ґратках льоду сполучені між собою водневими зв'язками. Кристалічна структура льоду далека від щільної упаковки; густина льоду становить  $0,9 \text{ г/см}^3$ . Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що у рідкій воді залишаються фрагменти структури льоду. Тетраедрична спрямованість водневої хмари дозволяє утворити чотири водневі зв'язки для кожної водної молекули, яка завдяки цьому може асоціювати з чотирма сусідніми. При такій структурі виникають численні порожнечі розміром більшим за молекулу води. Водневі зв'язки у кілька разів слабкіше ковалентних зв'язків, що поєднують атоми кисню і водню.

## 1.2 Фізичні властивості води, їх аномальність

Чиста вода – це безбарвна прозора рідина, густина якої за температури  $4^\circ\text{C}$  максимальна і дорівнює  $1,00 \text{ г/см}^3$ . Із зниженням температури густина води зменшується, тому лід плаває на поверхні води. Температура замерзання води за тиску  $101,3 \text{ Кпа}$  ( $1 \text{ атм}$ ) становить  $0^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $+100^\circ\text{C}$ . Вода має аномально високу теплоємність:  $4,17 \text{ Дж/(г}\cdot\text{K)}$ ; теплота танення льоду за температури  $0^\circ\text{C}$  дорівнює  $333,98 \text{ Дж/г}$ , теплота випаровування за температури  $100^\circ\text{C}$  –  $2253 \text{ Дж/г}$ .

Молекулярна маса води, яка перебуває в пароподібному стані, дорівнює 18, що відповідає найпростішій формулі води. Експериментальними визначеннями молекулярної маси водяної пари за різних температур встановлено, що навіть близько температури кипіння молекулярна маса водяної пари більша ніж 18. Це свідчить про здатність молекул води до полімеризації або асоціації. Таким чином, аномальні властивості води пов'язані з її структурою: сітка водневих зв'язків у воді існує на всьому інтервалі існування рідини – від точки плавлення до точки кипіння; із зростанням температури водневі зв'язки не розриваються, а поступово змінюють свою конфігурацію. Вода є асоційованою рідиною, тому  $t_{\text{кип}}$  і  $t_{\text{пл}}$  у води вищі, ніж у  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ .

Як добре відомо, вода прийнята за зразок міри – еталон для всіх інших речовин. Здавалося б, за еталон для фізичних констант треба б вибрати таку речовину, яка поводить себе найбільш нормальним, звичайним чином. А вийшло якраз навпаки. І перша, найбільш вражаюча властивість води полягає в тому, що вона належить до єдиної речовини на нашій планеті, яка за звичайних умов (температури і тиску) може знаходитися в трьох агрегатних станах: у твердому (лід), рідкому і газоподібному.

**Аномалія густини.** Аномалія густини двояка. По - перше, після танення льоду густина збільшується, проходить через максимум при 4 °C і тільки потім зменшується із зростанням температури. У звичайних рідинах густина завжди зменшується з підвищенням температури. По-друге, густина води більша за густину льоду (завдяки цьому лід плаває на поверхні води, вода в річках взимку не вимерзає до дна). Утворенням найщільніших асоціатів води за температури 4 °C пояснюється її найбільша густина за цієї температури. Під час нагрівання асоціати починають розщеплюватись, тому за температури, вищої за 4 °C, густина води зменшується.

**Термічні особливості води.** У порівнянні із ґрунтом і повітрям вода відрізняється набагато більшою термостабільністю, що сприятливо для існування життя. Збереженню температурної сталості води сприяє її надзвичайно висока теплоємність, рівна  $4,19 \times 10^3$  Дж/(кг·K). Пояснення такої аномально високої теплоємності полягає в тому, що частина одержуваної теплової енергії витрачається на розрив водневих зв'язків між асоційованими молекулами. У результаті вода повільно охолоджується й нагрівається при зміні сезонів року, а також часу доби, відіграючи роль важливого регулятора температури. Максимальні коливання її у Світовому океані не перевищують 30–40 °C, у той час як у ґрунті й на повітрі вони можуть досягати 110–120 °C. Підвищенню термостабільності води у природних умовах сприяє її аномальна властивість зменшувати свою густину зі зниженням температури від 4 до 0 °C (для прісної води). Розширюючись при замерзанні, вода перетворюється в лід, який, будучи більш легким, ніж вода, плаває на її поверхні й утворює теплоізоляційний шар, що попереджає промерзання водойм. Узимку підлідні холодні води не поринають углиб, плаваючи на більш теплих; улітку прогріті води не опускаються до дна, де перебувають більш холодні й тому більш щільні води. Шаруватість, що утворюється, або температурна стратифікація, улітку



попереджує прогрівання до дна навіть порівняно дрібних водойм, а взимку – охолодження всієї водної маси нижче 40 °С. Наприклад, у рибоводних ставках глибиною 1–1,5 м різниця в температурі води дна й поверхні може досягати у спекотні дні 7–10°. Підтримці термостабільності води сприяють у край високі теплота пароутворення ( $2,26 \times 10^6$  Дж/кг при 100 °С) і плавлення льоду ( $3,35 \times 10^5$  Дж/кг).

Коли надходження тепла у водойми підсилюється і вода починає нагріватися, випаровування зростає, унаслідок чого підвищення температури сповільнюється. При охолодженні води нижче 0 °С і утворенні льоду тепло, що виділяється, гальмує подальше зниження температури.

**Поверхневий натяг.** Серед незвичайних властивостей води слід вказати її виключно високе поверхнєве натягнення 0,073 Н / м (при 20 °С). З усіх рідин більш високий поверхневий натяг має тільки ртуть. Він проявляється в тому, що вода постійно прагне скоротити свою поверхню, хоча вона завжди приймає форму ємності, в якій знаходиться в певний момент. Високе поверхнєве натягнення дозволяє воді приймати кулясту форму при вільному падінні або в стані невагомості: така геометрична форма має мінімальну для певного об'єму поверхню. Струмінь хімічно чистої води перетином 1 см<sup>2</sup> за міцністю на розрив не поступається сталі того ж перетину. Водний струмінь ніби цементує сила поверхневого натягу. Високий поверхневий натяг зумовлює капілярні властивості води. Поведінка води в капілярах підкорюється більш складним фізичним закономірностям.

### 1.3 Діаграма стану води

Діаграма стану (або фазова діаграма) становить графічне зображення залежності між величинами, що характеризують стан системи, і фазовими перетвореннями у системі (перехід із твердого стану в рідкий, з рідкого в газоподібний і т. д.). Діаграми стану широко застосовуються в хімії. Для однокомпонентних систем зазвичай використовуються діаграми стану, що показують залежність фазових перетворень від температури і тиску, вони називаються діаграмами стану в координатах Р-Т.

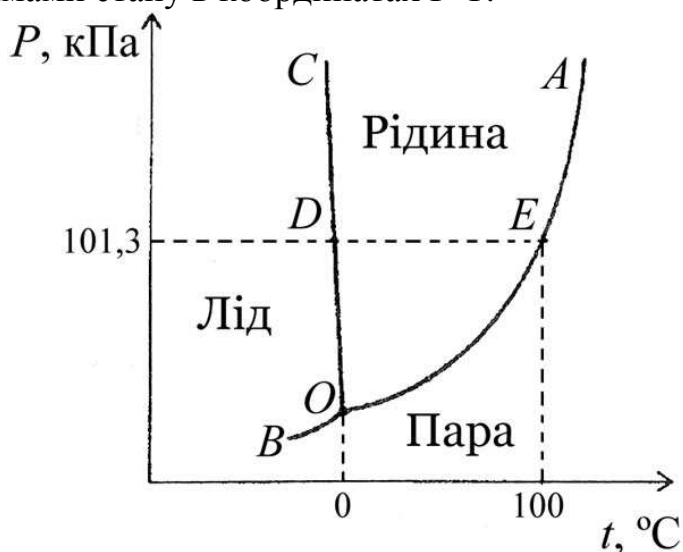


Рис. 2 – Діаграма стану води

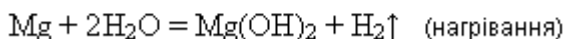
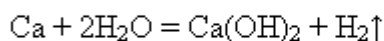
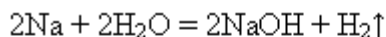
На діаграмі лінії СО, ВО та АО ділять поле діаграми на три зони існування води у кристалічному, рідкому та газоподібному стані залежно від температури та тиску. Лінія СО ілюструє залежність температури плавлення води від тиску. З діаграми видно, що зі збільшенням тиску температура плавлення води зменшується. Для дуже незначної кількості речовин зі збільшенням тиску температура плавлення зменшується, а для переважної кількості – зі збільшенням тиску температура плавлення зростає. Лінія АО ілюструє залежність тиску насиченої пари над рідкою водою від температури. Рідина кипить тоді, коли тиск її насиченої пари досягне тиску в навколишньому середовищі. Під час нагрівання води на повітрі пружність її пари зростає доти, доки досягне атмосферного тиску (101,3 кПа, рис. 2, крива АО); при цьому вода закипає (100 °С).

Виходячи з цього, крива ВО може ще трактуватися як залежність температури кипіння води від тиску. Лінія СО ілюструє залежність тиску насиченої пари води над кристалами води (льодом) від температури. Точка О, де перетинаються всі три лінії, називається потрійною точкою. Координати цієї точки – це єдина пара значень температури і тиску, при яких у рівновазі можуть співіснувати всі три фази води: кристалічна, рідка та газоподібна. Для води вони мають значення:  $P = 4,5$  мм. рт. ст. та  $t = 0,01$  °С. На прикладі цієї точки можна проілюструвати поняття «безваріантність системи». Дійсно, не можна змінити ніяким чином ні температуру, ні тиск, щоб одна з фаз не зникла у стані рівноваги.

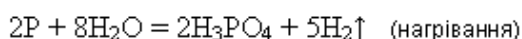
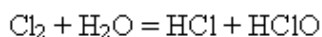
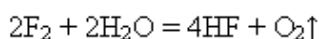
#### 1.4 Хімічні властивості води

З хімічної точки зору, вода є дуже стійкою сполукою. Водяна пара починає розкладатися на водень і кисень за температури, вищої від 1000 °С; цей процес (термічна дисоціація) відбувається із поглинанням великої кількості теплоти. Навіть за температури 2000 °С ступінь термічної дисоціації води становить лише 2 %. Вода досить хімічно активна. Вона реагує з активними металами з виділенням водню, з деякими активними неметалами з утворенням оксигеновмісних і безоксигенних кислот, з оксидами багатьох металів і неметалів з утворенням основ і кислот:

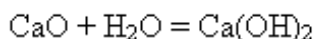
о взаємодіє з активними металами:



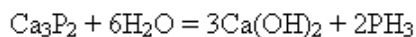
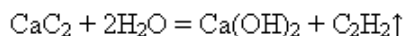
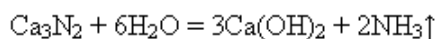
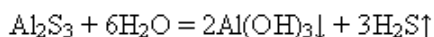
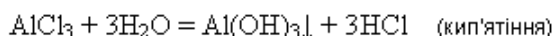
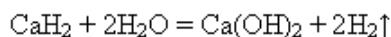
о взаємодіє з неметалами:



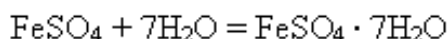
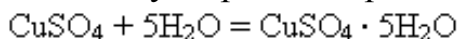
о взаємодіє з оксидами лужних і лужноземельних металів та кислотними оксидами:



о розкладає гідриди, сульфіді, нітриди, карбіди, фосфіди, активних металів – гідроліз:

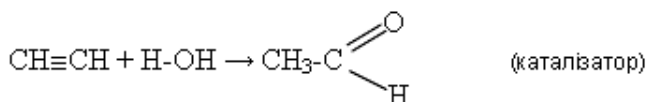
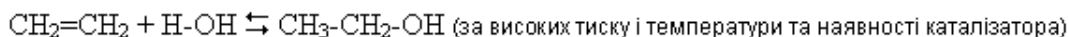


о взаємодіє з деякими солями з утворенням кристалогідратів:

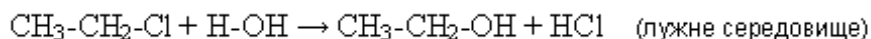


о взаємодіє з органічними речовинами:

а) приєднується за кратним зв'язком – гідратація:



б) реагує з галогенозаміщеними алканами:



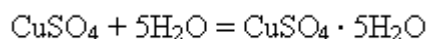
Вода, що входить до складу різних сполук, має різну природу. Розрізняють конституційну, гігроскопічну та кристалізаційну воду.

*Конституційна* вода входить до складу речовин, які в разі зневоднення змінюють свою хімічну природу. Так, при зневодненні  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  утворюється нова речовина –  $\text{CaO}$ .

*Гігроскопічна* вода хімічно не зв'язана з відповідними сполуками, тому вилучення її зі сполуки не викликає жодних хімічних змін.

Унаслідок відщеплення *кристалізаційної* води хімічна природа сполуки не змінюється, а лише дещо змінюються хімічні властивості останньої. Так, у разі відщеплення води від кристалогідрату  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  змінюється тільки його забарвлення.

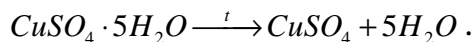
*Кристалогідрати.* При розчиненні кристалічної речовини  $\text{CuSO}_4$  відбувається певна хімічна взаємодія між розчинником – водою і розчиненою речовиною:



Утворюється нова речовина – мідний купорос (блакитного кольору). Продукти приєднання води (процес гідратації) до молекул, атомів або іонів називають гідратами. Кристалічні гідрати певного складу називають кристалогідратами. Вони являють собою комплекси, утворені частинками розчиненої речовини і частинками розчинника – води. Залежно від природи розчиненої речовини, гідрати можуть утворюватися різними способами. Так, у разі розчинення речовин із іонною структурою молекули води (диполі) утримуються біля іонів, наприклад, солей, силами електростатичного притягання. У цьому випадку виникає іон-дипольна взаємодія. Кристалогідрати солей утворюються в тих

випадках, коли катіони в їх кристалічних ґратках утворюють міцніші зв'язки з молекулами води, ніж з аніонами у ґратках безводної солі.

Міцність зв'язку між речовиною та кристалізаційною водою в кристалогідратах різна. Багато з них втрачають кристалізаційну воду уже за стандартної температури. Так, прозорі кристали соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  дуже легко “звітрюються”, тобто втрачаючи воду, стають тьмяними, поступово розсипаються на порошок. Для зневоднення інших кристалогідратів потрібне досить сильне нагрівання:



## ТЕМА 2. РОЗЧИНИ

Усі розчини належать до дисперсних систем. Система, в якій одна з речовин у вигляді дуже дрібних частинок рівномірно розподілена в об'ємі іншої, називається **дисперсною**. При цьому розрізняють два поняття: дисперсна фаза та дисперсійне середовище. **Дисперсна фаза** – це диспергована (подрібнена) речовина, тобто та частина дисперсної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої. Середовище, в якому розподілена дисперсна фаза, називається **дисперсійним середовищем**. Розчин цукру у воді – це дисперсна система, в якій цукор є дисперсною фазою, а вода – дисперсійним середовищем.

За ступенем дисперсності (ступенем подрібнення речовини), тобто залежно від лінійних розмірів частинок дисперсної фази, дисперсні системи поділяють на **грубодисперсні**, в яких частинки мають розмір більше  $10^{-5}$  м, **тонкодисперсні** (**мікрогетерогенні**) з розміром частинок від  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  м, **колоїднодисперсні** (**ультрамікрогетерогенні**) з частинками розміром від  $10^{-7}$  до  $10^{-9}$  м.

### 2.1 Характеристика розчинів. Процес їх утворення

Якщо речовина (дисперсна фаза) диспергована до розмірів молекул або іонів (розмір частинок менше ніж 1 нм), то утворюється гомогенна система – **істинний розчин**, або просто **розчин**. У розчинах між дисперговою речовиною і дисперсійним середовищем (розчинником) немає поверхні розділу і тому розчин є гомогенною системою. Відсутність поверхні розділу зумовлює також високу стійкість розчинів, чого не можна сказати про гетерогенні системи, в яких є поверхня розділу. Упродовж тривалого часу розчини не розділяються на складові.

Таким чином, **розчин** – **гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка містить два або більше число компонентів**.

Залежно від агрегатного стану розчиненої речовини і розчинника (дисперсійного середовища) розчини бувають газоподібні, тверді та рідкі. **Газоподібні розчини** – це суміші газів. Гомогенні **тверді розчини** можуть утворювати солі, метали або оксиди. **Рідкі розчини** утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин у рідкому дисперсійному середовищі (розчиннику). Цей тип розчинів, які належать до рідких однофазних систем, є найважливішим, оскільки більшість біологічних, геологічних і хімічних процесів відбувається за участю рідких розчинів. Розчин складається з

розчиненої речовини і розчинника. Зазвичай розчинником вважається той компонент, який у чистому вигляді існує в тому ж агрегатному стані, що і отриманий розчин. Наприклад, у разі водного розчину солі розчинником є вода. Якщо обидва компоненти до розчинення знаходилися в однаковому стані, то розчинником вважається компонент, кількість якого переважає.

Згідно з хімічною теорією розчинів, розробленою Д. І. Менделєєвим, між компонентами розчину здійснюється хімічна взаємодія. У своїх працях Д. І. Менделєєв показав, що в розчині є сполуки, які утворюються завдяки взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника. Такі сполуки називаються **сольватами (гідратами)**, а процес їх утворення в результаті взаємодії компонентів розчину – **сольватацією (гідратацією)**. Термін “гідрати” і “гідратація” застосовують, коли розчинником є вода. Про утворення сольватів можна спостерігати за зовнішніми змінами, які відбуваються з розчинами, наприклад за зміною кольору розчину (розчинення безводної білої солі  $\text{CuSO}_4$  супроводжується появою інтенсивного блакитного забарвлення за рахунок утворення кристалогідрату  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Розчини поділяють на *насичені, ненасичені та пересичені*.

*Насичений розчин* – це такий розчин, який може невизначено довго залишатися в рівновазі з твердою фазою речовини, що розчиняється. Тобто в насиченому розчині встановлюється рівновага між речовиною в розчині та речовиною в осаді. Швидкість розчинення речовини дорівнює швидкості його кристалізації.

*Ненасичений розчин* – розчин з меншою концентрацією розчиненої речовини, ніж в насиченому розчині. *Пересичений розчин* містить більше розчиненого речовини, ніж насичений при певній температурі розчин. Це система термодинамічно нестійка. Пересичений розчин не може співіснувати зі своєю твердою фазою. Якщо внести до пересиченого гомогенного розчину кристал розчиненої речовини, то починається процес кристалізації речовини.

Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину. Розчинність різних речовин у воді різна. Вона залежить від полярності молекул, присутності інших речовин, температури, тиску (для газів). Якщо у 100 г води розчиняється більш ніж 10 г речовини, то вважають, що речовина добре розчинна, якщо менш ніж 1 г – малорозчинна, а якщо менш ніж 0,01 г – речовина практично нерозчинна.

На практиці необхідно вміти готувати розчини різної концентрації, за результатами аналізу виражати концентрацію розчину і переходити від одного способу вираження концентрації до іншого, а також, знаючи розчинність речовини в певних умовах, оцінювати можливість існування розчинів заданої концентрації та виділяти речовини з найменшими втратами.

## **2.2 Способи вираження концентрації розчиненої речовини**

*Концентрація розчиненої речовини (не розчину!) – це величина, що вимірюється кількістю або масою розчиненої речовини, яка міститься у певній масі чи об'ємі розчину або розчинника.*

Концентрація – це відношення не однотипних величин. Відношення однотипних величин, наприклад відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, називається часткою.

Існують різні способи чисельного вираження складу розчинів.

**Масова частка речовини в розчині** –  $\omega(X)$  – це відношення маси розчиненої речовини  $m(X)$ , що міститься в розчині, до загальної маси цього розчину  $m_{\text{р-ну}}$ :

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%.$$

Одиниця вимірювання відносна. Допускається виражати масову частку речовини у частках одиниці або відсотках.  $\omega(X)$  у % називається також відсотковою (процентною) концентрацією і дорівнює масі речовини, що міститься у 100 г розчину.

Наприклад,  $\omega(\text{NaCl}) = 5\%$  означає, що 100 г розчину міститься 5 г речовини  $\text{NaCl}$  і 95 г води.

**Молярна концентрація речовини X у розчині** –  $c(X)$  – кількість моль речовини, що міститься в 1 л (або  $\text{дм}^3$ ) розчину; виражається у моль/л, моль/ $\text{дм}^3$ ; дорівнює відношенню кількості речовини  $n(X)$ , що міститься в розчині, до об'єму цього розчину ( $V_{\text{р-ну}}$ ):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}.$$

Розчин, в одному літрі якого міститься один моль розчиненої речовини, називається одномолярним і позначається як 1М. Розчин з молярною концентрацією речовини 0,1 моль/л називається децимолярним і позначається як 0,1М.

Наприклад: 1М ( $\text{NaOH}$ ) – одномолярний розчин;  
0,1М ( $\text{NaOH}$ ) – децимолярним розчин;  
0,01М ( $\text{NaOH}$ ) – сантимольярним розчин;

Для позначення молярної концентрації речовини іноді використовують квадратні дужки, в яких записується формула відповідної речовини.

Наприклад:  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,01$  моль/л;  $[\text{CO}_2] = 0,1$  моль/л.

**Молярна концентрація еквівалента або нормальна концентрація речовини X у розчині** –  $c(\frac{1}{z} \cdot X)$ .

У хімії широко користуються поняттям еквівалента та фактора еквівалентності.

Еквівалентом називають реальну або умовну частку речовини X, яка може приєднувати, вивільнювати або бути будь-яким іншим чином еквівалентна одному іону Гідрогену в певній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Під умовною часткою розуміють як реально існуючі частинки (молекули, іони, електрони), так і долі таких частинок (наприклад, 1/2 іону) або їх групи. Кількість речовини еквівалента є *моль*.

Фактор еквівалентності  $f_{\text{екв.}}(X)$  – це число, яке позначає, яка доля реальної частки речовини X еквівалентна одному іону Гідрогену в певній кислотно-

основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності розраховують на основі стехіометрії певної реакції.

$f_{\text{екв.}}(X) = 1/z$ , де  $z$  – основність кислоти або кислотність основи певної кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що беруть участь у певній окислювально-відновній реакції. Молярна маса еквівалента речовини  $X$  ( $M(\frac{1}{z} \cdot X)$ ) вимірюється добутком фактора еквівалентності на молярну масу речовини  $X$ :

$$M(\frac{1}{z} \cdot X) = f_{\text{екв.}}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

Одиниці вимірювання молярної маси еквівалента – г/моль.

*Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація)* –  $c(\frac{1}{z} \cdot X)$  – кількість моль еквівалентів речовини, що міститься в 1 л (або  $\text{дм}^3$ ) розчину, виражається у моль/л, моль/дм<sup>3</sup>; дорівнює відношенню кількості моль еквівалентів  $n(\frac{1}{z} \cdot X)$  у розчині до об'єму цього розчину ( $V_{\text{р-ну}}$ ):

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = \frac{n(\frac{1}{z} \cdot X)}{V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}.$$

Молярна концентрація та молярна концентрація еквівалента пов'язані співвідношенням:

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = z \cdot c(X).$$

Молярну концентрацію еквівалента виражають у моль/л і позначають літерою «н». Основна перевага цих (0,1 н; 0,01 н і т. д.) розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л 1н розчину хлоридної кислоти потрібно точно 1 л 1н розчину гідроксиду натрію, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

Зрозуміло, що чим більш концентрований розчин ми маємо, тим у меншому об'ємі його міститиметься така сама кількість розчиненої речовини, як і в певному об'ємі більш розбавленого розчину. Отже, між об'ємом розчину і його молярною концентрацією еквівалента існує обернено пропорційна залежність:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_2}{c_1} \text{ або } c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2.$$

За цією залежністю можна не тільки обчислювати об'єми розчинів, які необхідні для проведення реакції, а й за об'ємами розчинів, що беруть участь у реакції, знаходити їхні концентрації.

**Моляльність розчиненої речовини в розчині** –  $b(X/Y)$  – кількість моль речовини  $X$ , що міститься в 1 кг розчинника  $Y$ ; дорівнює відношенню кількості речовини  $n(X)$  (моль), що міститься у розчині, до маси розчинника  $m(Y)$  (кг) цього розчину. Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/кг)}.$$

Наприклад, моляльність  $\text{HCl}$  у водному розчині записується так:

$$b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{HCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \text{ (моль/кг)}.$$

**Титр розчину  $T(X)$**  – концентрація розчину, яка показує кількість розчиненої речовини у г, що міститься в 1 мл розчину:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ну}}} \text{ (г/мл)}.$$

**Мольна (молярна) частка речовини ( $N$ )** – концентрація, яка виражена відношенням числа молей речовини до загальної кількості молей всіх речовин, що є в розчині:

$$N_A = \frac{n_A}{\sum n_i},$$

де  $N_A$  – мольна частка речовини  $A$  в розчині,

$n_A$  – кількість моль речовини  $A$ , що міститься в розчині,

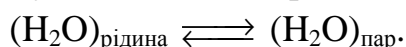
$\sum n_i$  – сума кількості речовини всіх компонентів розчину.

### 2.3 Властивості розбавлених розчинів неелектролітів

Деякі властивості розбавлених розчинів неелектролітів не залежать від хімічної природи розчиненої речовини, а визначаються тільки загальним числом частинок. Подібні властивості обумовлені лише колективним впливом частинок, тому їх називають колігативними (колективними) – від латинського "Colligatus" – збирати. До числа колігативних властивостей розчинів зараховують зниження тиску пари над розчином, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів у порівнянні з чистим розчинником, осмотичний тиск у розчині.

#### Тиск насиченої пари над розчином

Унаслідок випаровування над рідиною утворюється пара. Одночасно з ендотермічним процесом випаровування відбувається зворотний екзотермічний процес конденсації. За певних умов між цими процесами встановлюється рівновага:



*Рівноважний стан системи «рідина – пара» за певної температури характеризується тиском насиченої пари.* Під час розчинення в рідині будь-якої нелеткої речовини тиск насиченої пари над цією рідиною знижується. Це можна пояснити тим, що концентрація розчинника в разі утворення розчину зменшується (мольна частка розчинника  $N_1 < 1$ ) внаслідок чого рівновага системи «рідина – пара» порушується. Згідно з принципом Ле Шательє, починається процес, спрямований на зменшення зовнішнього впливу, тобто відбувається процес конденсації, а це й призводить до зниження тиску пари. Отже, *тиск пари розчинника над розчином ( $P$ ) менший, ніж над чистим розчинником ( $P_0$ ).* Різницю між цими величинами  $\Delta P = P_0 - P$  називають



зниженням тиску пари над розчином. Відношення  $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$  називають відносним зниженням тиску пари над розчином.

Для розбавлених розчинів

$$P = P_0 \cdot N_1;$$

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}.$$

Залежність зниження тиску пари розчинника над розчинами нелетких речовин від їхніх концентрацій дається **законом Рауля**: відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини :

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2 \text{ або } \frac{\Delta P}{P_0} = N_2,$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}.$$

### Температури кипіння і замерзання розчинів

У прямій залежності від тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини знаходяться температури кипіння і замерзання розчинів. Рідина закипає в той момент, коли тиск її насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Вода під тиском 101,3 кПа кипить при 100 °С тому, що саме при цій температурі тиск водяної пари дорівнює 101,3 кПа. Оскільки тиск пари над розчином ( $P_1$ ) нижче тиску пари над чистим розчинником ( $P_1^0$ ), то для досягнення точки кипіння розчину потрібна вища температура, ніж чистому розчиннику. Цей висновок стає більш зрозумілим при розгляді рис. 1, на якому зображені криві зміни тиску насиченої пари над водою (1) і розчином, що містить нелетку речовину (2).

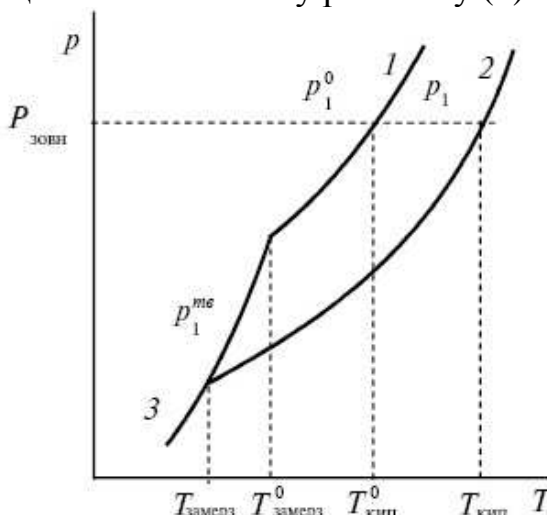


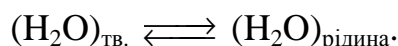
Рис. 3 – Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розбавлених розчинів

При будь-якій температурі  $P_1 < P_1^0$  і температурна крива залежності тиску пари розчинника над розчином 2 розташовується нижче кривої тиску пари чистого розчинника 1 (рис. 1). Тобто при будь-якому зовнішньому тиску

$P_{\text{зовн}}$  температура кипіння розчину  $T_{\text{кип}}$ , який містить нелеткі розчинені речовини, вища за температуру кипіння розчинника  $T_{\text{кип}}^0$ . Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ) називається підвищенням температури кипіння розчину:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0.$$

Температурою замерзання рідини є температура, за якої тиск насиченої пари цієї рідини над її рідкою фазою стає таким, що дорівнює тиску пари над її твердою фазою. Температура замерзання розчину відповідає моменту виділення з нього першого кристала твердої фази (кристалізація розчинника). Унаслідок кристалізації розчинника концентрація розчину зростає. При розчиненні у воді будь-якої нелеткої речовини, концентрація води в розчині знижується, що призводить до зміщення стану рівноваги між рідкою і твердою фазами:



Це в свою чергу, відповідно до принципу Ле Шательє, призведе до процесу плавлення льоду. Для встановлення нової рівноваги необхідно знизити температуру. Отже, температура замерзання розчину ( $T_{\text{зам}}$ ) нижча, ніж температура замерзання розчинника ( $T_{\text{зам}}^0$ ).

Цей висновок стає більш зрозумілим при розгляді рис. 1. Якщо при затвердінні розбавленого розчину нелеткої розчиненої речовини виділяються кристали розчинника, то при температурі початку кристалізації лінія тиску розчину 2 має перетинати лінію тиску пари твердого розчинника 3. Із рис. 1 видно, що температура початку замерзання розчину  $T_{\text{замерз}}$  буде нижчою, ніж температура замерзання розчинника  $T_{\text{замерз}}^0$ . Різниця між температурами замерзання розчинника і розчину ( $\Delta T_{\text{зам}}$ ) називається зниженням температури замерзання розчину:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^0 - T_{\text{зам}}.$$

Досліджуючи температури кипіння і температури замерзання розбавлених розчинів залежно від їхньої концентрації, Ф. Рауль сформулював свої висновки у вигляді закону: *підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання прямо пропорційні моляльній концентрації розчину:*

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot b = E \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}, \quad \Delta T_{\text{зам}} = K \cdot b = K \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

де  $b$  – моляльна концентрація нелеткої речовини;  $(X)$  – маса розчиненої речовини, г;  $m(Y)$  – маса розчинника, г;  $M(X)$  – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;  $E$  і  $K$  – відповідно ебуліоскопічна і кріоскопічна константи. Коефіцієнти  $K$  і  $E$  не залежать від природи розчиненої речовини і є характеристиками певного розчинника, що показують зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння, яке викликається розчиненням 1 моль речовини в 1 кг цього розчинника. Тобто, фізичний зміст цих констант полягає в тому, що  $E$  ( $K$ ) – це підвищення (зниження) температури кипіння (замерзання) одномоляльного розчину. Для води  $E = 0,52$ ;  $K = 1,86$ .

Закону Рауля підпорядковуються тільки *ідеальні розчини*. Розчини, які не підпорядковуються закону Рауля, називаються *реальними*.

## Осмос. Осмотичний тиск у розчині

Явище осмосу пов'язане із властивостями так званих напівпроникних перегородок. Напівпроникні перегородки мають здатність пропускати тільки молекули розчинника і затримувати частинки розчиненої речовини. Напівпроникними перегородками можуть бути плівки рослинного і тваринного походження, штучні полімерні плівки. Явище проникнення молекул розчинника в розчин крізь напівпроникну перегородку називається *осмосом*. Для спостереження явища осмосу використовують такий прилад: у посудину з чистим розчинником занурюють циліндр із розчином цукру, дном якого є напівпроникна перегородка. Система, що утворилася – нерівноважна, тому в ній починається самочинний процес вирівнювання концентрацій. Молекули розчинника переходять у циліндр з розчином цукру. Унаслідок осмосу об'єм рідини в циліндрі збільшиться, розчин почне підійматись. Щоб припинити осмос, потрібно ззовні до розчину прикласти тиск. Цей тиск викличе зворотний процес – вихід молекул розчинника з розчину. Тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається осмотичним тиском.

Як показав Вант-Гофф, *осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила би розчинена речовина, якби вона при тій самій температурі знаходилася в газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину*. Це і є закон осмотичного тиску.

Вант-Гофф встановив, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів розчину і збільшується пропорційно концентрації розчиненої речовини і температурі:

$$P_{осм} = \frac{n}{V} RT = C(X) RT \text{ (кПа)},$$

де  $n$  – кількість речовини, моль;  $V$  – об'єм розчину, л;  $C(X)$  – молярна концентрація, моль/л;  $R$  – універсальна газова стала ( $8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$ );  $T$  – абсолютна температура, К.

## 2.4 Властивості розчинів електrolітів

### 2.4.1 Електrolітична дисоціація

Вант-Гофф встановив, що експериментальні значення величин  $\Delta p$ ,  $P_{осм}$ ,  $\Delta t_{кип}$ ,  $\Delta t_{зам}$  для розчинів кислот, основ і солей більші за теоретично розраховані за відповідними законами Рауля і Вант-Гоффа. Для оцінки міри відхилення Вант-Гофф запропонував ввести поправочний, або ізотонічний коефіцієнт ( $i$ ), який показує, у скільки разів експериментальні значення величин  $\Delta T'_{зам}$ ,  $\Delta T'_{кип}$ ,  $p'_{осм}$ ,  $\Delta p'$  більші відповідних теоретично розрахованих  $\Delta T_{зам}$ ,  $\Delta T_{кип}$ ,  $p_{осм}$ ,  $\Delta p$ :

$$i = \frac{\Delta T'_{зам}}{\Delta T_{зам}} = \frac{\Delta T'_{кип}}{\Delta T_{кип}} = \frac{p'_{осм}}{p_{осм}} = \frac{\Delta p'}{\Delta p}.$$

Експериментально встановлено, що ізотонічний коефіцієнт  $i$  для розчинів кислот, основ і солей, як правило, більше одиниці і його значення залежить від природи речовини та її концентрації в розчині.

Оскільки величини  $\Delta T_{зам}$ ,  $\Delta T_{кип}$ ,  $p_{осм}$ ,  $\Delta p$  є функцією числа частинок розчиненої речовини, то відхилення розчинів кислот, основ і солей від законів, які

описують поведінку розчинів неелектролітів, обумовлене збільшенням у них концентрації частинок. Крім того, при вивченні водних розчинів цих речовин встановлено, що вони добре проводять електричний струм. **Речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм, називаються електролітами.**

Щоб пояснити ці факти, С. Арреніус запропонував гіпотезу, відповідно до якої в розчині молекули електролітів розпадаються на іони. На підставі цієї гіпотези була створена теорія електролітичної дисоціації, сучасний зміст якої можна звести до трьох положень.

1. *Електроліти під час розчинення у воді розпадаються (дисоціюють) на іони – позитивні та негативні.*

Іони перебувають у стійкіших електронних станах, ніж атоми. Вони можуть складатися з одного атома – прості іони ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) або з кількох атомів – складні іони ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Сама назва “іон” – у перекладі з грецької означає “мандрівний”. У розчині іони безладно переміщуються (“мандрують”) у різних напрямках.

2. *Під дією електричного струму іони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені іони переміщуються до катода, негативно заряджені – до анода. Тому перші називаються катіонами, а другі – аніонами.*


3. *Дисоціація – оборотний процес: паралельно з розщепленням молекул на іони (дисоціація) відбувається процес сполучення іонів (асоціація).*

Тому в рівняннях електролітичної дисоціації замість знака “дорівнює” ставлять знак оборотності.

У роботах І. А. Каблукова і В. А. Кістяковського була розвинена теорія електролітичної дисоціації на основі хімічної (гідратної) теорії розчинів Д. І. Менделєєва. Було відзначено, що під час розчинення відбувається хімічна взаємодія між речовиною і розчинником. Так у водних розчинах кожен іон електроліту притягує до себе полярні молекули води тим боком, який має заряд протилежного знака. Молекули води оточують кожен іон електроліту, що призводить до їх взаємного віддалення; зв'язок між ними при цьому настільки послаблюється, що вони починають вести себе як самостійні частинки.

**Електролітична дисоціація – це розпад молекул електроліту на іони під впливом полярних молекул розчинника.**

Наявність у розчині іонів, які безперервно рухаються, зумовлює електропровідність розчинів електролітів.

**Механізм дисоціації. Гідратовані іони.** Уявимо собі, що іонний кристал, наприклад кристал натрій хлориду, внесений у воду. Кожен іон, що знаходиться на поверхні кристала, утворює навколо себе електростатичне поле. Поблизу від  $\text{Na}^+$  створюється поле позитивного знаку, а поблизу  $\text{Cl}^-$  – негативного. Вплив цих полів простягається на деяку відстань від кристала. У розчині кристал з усіх боків оточують полярні молекули води – , що безладно рухаються. Потрапляючи в поле дії електрично заряджених іонів, вони змінюють свій рух (рис. 2): у безпосередній близькості від кристала вони орієнтуються таким чином, що до негативно зарядженого іона хлора диполі води виявляються направленими позитивно зарядженим кінцем, а до позитивно зарядженого іона натрію – негативним кінцем.

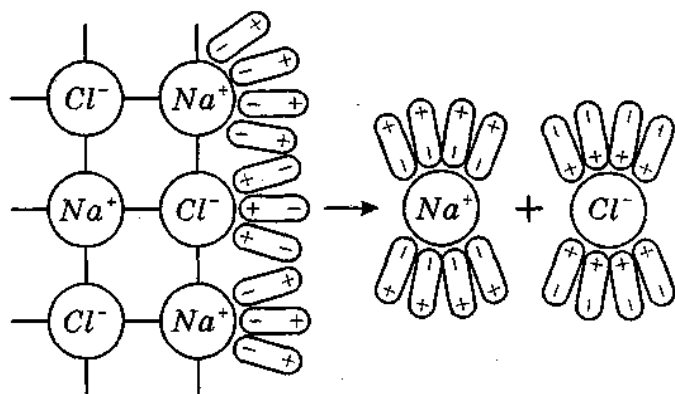


Рис. 4 – Схема електролітичної дисоціації хлориду натрію  $\text{NaCl}$  у водному розчині

Таке явище, яке відбувається в електростатичному полі, називається *орієнтацією полярних молекул*. Між іонами і диполями води діють кулонівські сили тяжіння. У результаті іон-дипольної взаємодії виділяється енергія, яка сприяє розриву іонних зв'язків у кристалі та переведенню іонів з кристала в розчин, в якому ці іони

утворюють комплекси з молекулами розчинника, тобто сольвати (у випадку коли розчинник вода, – гідрати) (рис. 4).

Явище взаємодії іонів з молекулами води, унаслідок чого відбувається утворення гідратної оболонки, називається *гідратацією іонів*. Гідратовані іони, що мають протилежні заряди, можуть взаємодіяти один з одним. Але оскільки іони рухаються в розчині разом з гідратними оболонками, що утворилися навколо них, то сила їх взаємодії, яка залежить від властивостей розчинника, значно менша, і вони здатні до самостійного існування.

Дещо інакше відбувається дисоціація електроліту, який містить полярні молекули (рис. 5). Розглянемо розчинення полярних сполук на прикладі  $\text{HCl}$ . При розчиненні гідроген хлориду у воді відбувається орієнтація диполів води навколо молекул  $\text{HCl}$ , що викликає ще більшу поляризацію останніх (рис. 5).

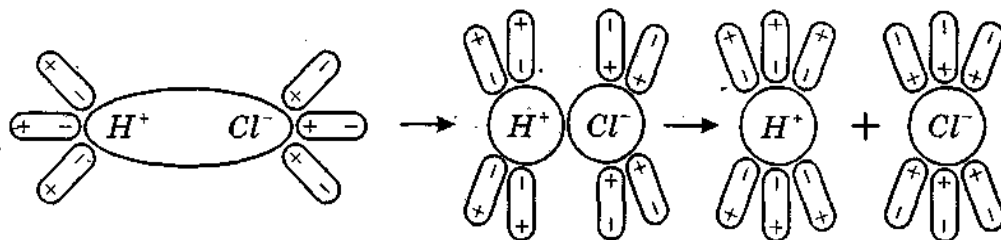
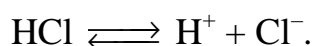
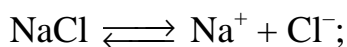


Рис. 5 – Схема електролітичної дисоціації  $\text{HCl}$  у водному розчині

Полярний зв'язок між атомами гідрогену і хлору переходить в іонний. При цьому спільна електронна пара цілком зміщується до атома хлору, який перетворюється на гідратований іон хлору, а протон з молекулою води утворює складну позитивно заряджену частку  $\text{H}_3\text{O}^+$ , що називається *гідроксонієм*. Таким чином, унаслідок дисоціації утворюються власне не іони, а комплекси іонів з молекулами розчинника (гідрати іонів). Проте в рівняннях реакцій дисоціації для спрощення пишуть здебільшого формули простих іонів. Процес дисоціації є оборотним:



Із наведених прикладів видно, що електролітами можуть бути тільки сполуки з іонним або полярним зв'язком, тобто солі, основи і кислоти.

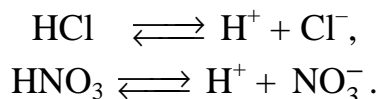
З'ясувалася і роль розчинника: електроліти можуть дисоціювати на іони тільки в полярних розчинниках.

Електропровідність у розчинах електролітів здійснюється іонами, на відміну від металів, в яких провідність здійснюється електронами.

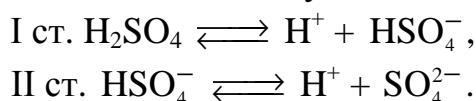
Дисоціація електролітів у водних розчинах дає підстави класифікувати кислоти, основи, солі за видами іонів, які утворюються внаслідок цього процесу.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації **кислотами називають електроліти, які утворюють у водних розчинах позитивно заряджені іони гідрогену і не дають ніяких інших позитивних іонів.**

Наприклад:

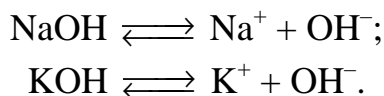


Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:

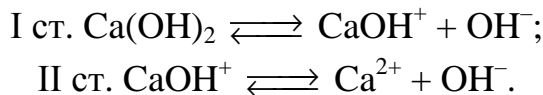


**Основами називають електроліти, які у водних розчинах утворюють негативно заряджені гідроксид-іони і не дають ніяких інших негативних іонів.**

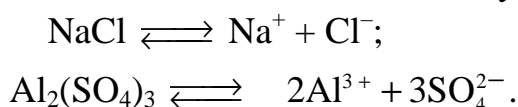
Наприклад:



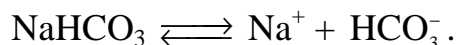
Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:



З погляду теорії електролітичної дисоціації сіллю **називається електроліт, який у водних розчинах утворює позитивно заряджені іони металу і негативно заряджені іони кислотного залишку** (середні солі):

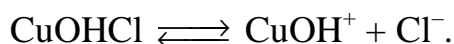


При дисоціації **кислих солей** утворюється катіон металу та аніон кислого кислотного залишку:



Подальша дисоціація іону  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ) відбувається надзвичайно мало. Тому при написанні іонних рівнянь ми цей процес не фіксуємо.

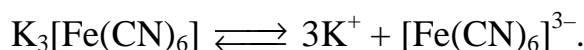
**Основні солі** при дисоціації утворюють гідроксокатіон металу та аніон кислотного залишку:



**Подвійні солі** при дисоціації утворюють прості іони:



**Комплексні солі** дисоціюють з утворенням простого і складного (комплексного) іонів:



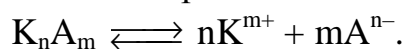
## Рівноважні процеси у розчинах. Дисоціація слабких електролітів

Кількісно здатність електроліту дисоціювати на іони оцінюють за допомогою **ступеня дисоціації  $\alpha$** , який визначає долю молекул електроліту, що розпалися на іони. Його значення подається в частках одиниці або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0 – 100 %).

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділять на *сильні* та *слабкі*. Сильними є електроліти, ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині перевищує 30 %, слабкими – ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині менший за 3 %.

До *сильних електролітів* належать *кислоти*:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ ; гідроксиди лужних і лужно-земельних металів; розчинні солі. Ступінь дисоціації сильних електролітів практично не залежить від концентрації розчину.

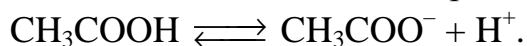
Відомо, що процес дисоціації є оборотним, тому при розчиненні слабого електроліту в розчині встановлюється рівновага:



Кількісно електролітичну дисоціацію як рівноважний оборотний процес можна охарактеризувати константою рівноваги, яку називають константою дисоціації (іонізації), що визначається законом діючих мас:

$$K_d = \frac{[\text{K}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m}{[\text{K}_n\text{A}_m]}.$$

Для процесу дисоціації такого слабого електроліту, як ацетатна кислота:



Константа дисоціації матиме такий вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Зрозуміло, що чим більша величина константи дисоціації, тим більш дисоційованою буде певна сполука.

Якщо вихідна концентрація електроліту становить  $c$  моль/л, а ступінь дисоціації  $\alpha$ , то концентрація катіонів і аніонів, що утворилися під час дисоціації  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c\alpha$  (моль/л), а концентрація недисоційованих молекул дорівнює  $(c - \alpha c)$  моль/л. Тоді рівняння константи дисоціації для ацетатної кислоти має вигляд:

$$K_d = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c - c\alpha} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Це рівняння є математичним виразом *закону розбавлення Оствальда*:

$$K_d = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для більшості слабких електролітів  $\alpha \ll 1$ , тому рівняння можна спростити:

$$K_d \approx c \cdot \alpha^2, \text{ звідси } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}.$$

Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабкого електроліту від концентрації: зі збільшенням концентрації речовини ступінь її дисоціації зменшується. Крім концентрації на ступінь дисоціації впливають температура (підвищення температури призводить до збільшення ступеня дисоціації) та присутність однойменних іонів.

### Колігативні властивості розбавлених розчинів електролітів

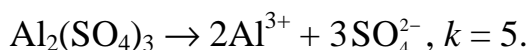
У розчинах електролітів ці властивості виражені більшою мірою. У формулах для розрахунків з'явиться **ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа ( $i$ )**:

$$i = 1 + \alpha(k - 1),$$

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації;

$k$  – кількість іонів, на які дисоціює одна молекула електроліту.

Наприклад:



#### 1. Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{in(X)}{in(X) + n(Y)} = \frac{im(X) / M(X)}{im(X) / M(X) + m(Y) / M(Y)}.$$

$$2. \text{Кріоскопія: } \Delta T_{\text{зам.}} = T_0 - T_3 = i \cdot K \cdot b(X) = i \cdot K \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

$$3. \text{Ебуліоскопія: } \Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}} - T_0 = i \cdot E \cdot b(X) = i \cdot E \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}.$$

$$4. \text{Осмотичний тиск: } P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}} RT.$$

### 2.4.2 Особливості розчинів сильних електролітів

Для **розчинів сильних електролітів** рівняння Оствальда застосовувати **не можна**.

Особливості розчинів сильних електролітів (дисоціюють повністю) зумовлені тим, що іони в розчині взаємодіють між собою завдяки наявності значних електростатичних сил, що діють між ними. Ця взаємодія посилюється зі збільшенням концентрації розчину, тобто зі зменшенням відстані між іонами. У цьому разі кожен іон утворює навколо себе оболонку з іонів протилежного заряду, так звану іонну атмосферу. Електростатична взаємодія іонів з їх іонними атмосферами впливає на властивості електроліту: іони виявляються не цілком вільними у своєму русі, і всі властивості електроліту, що залежать від їх кількості, виявляються слабкішими, ніж варто було б очікувати при повній дисоціації електроліту за умов, що іони не взаємодіють між собою.

Ефект цієї взаємодії залежить від величини радіуса іонної атмосфери та іонної сили розчину, яка визначається як половина суми добутку квадратів зарядів іонів на їх концентрацію:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2,$$

де  $c_i$  – концентрації, а  $z_i$  – заряди відповідних іонів.

Отже, усі властивості не дуже розбавленого розчину електроліту, що залежать від концентрації іонів, виявляються дещо слабкішими і вказують на



зменшення ефективної концентрації електроліту. Тому для характеристики властивостей розчинів електролітів користуються поняттям не концентрації іонів, а їх *активності*. Активність іонів – це величина, у разі підставлення якої замість концентрацій у рівняння закону дії мас останнє стає справедливим за будь-яких концентрацій розчину електроліту. Іншими словами *активність* іонів – це їхня ефективна, умовна концентрація, яка пов'язана з фактичною концентрацією рівнянням  $a = fC$ ,

де  $a$  – активність іона;  $c$  – фактична концентрація;  $f$  – коефіцієнт активності (вносить поправку на взаємодію певного іона з навколишнім середовищем).

Для дуже розбавлених розчинів  $f \approx 1$  і  $a = c$ .

Коефіцієнт активності можна розрахувати за рівнянням

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I},$$

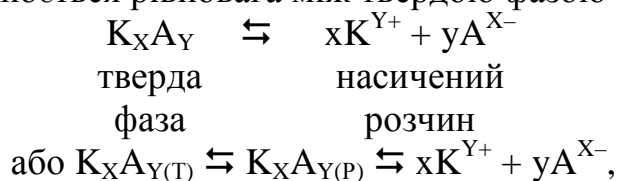
де  $z$  – заряд іона;  $I$  – іонна сила розчину.

Для того щоб встановити напрям перебігу реакцій з участю електролітів у розчині, рівняння хімічних реакцій представляють в іонному (іонно-молекулярному) вигляді. В іонно-молекулярних рівняннях сильні електроліти записують в іонному вигляді, а слабкі електроліти й електроліти середньої сили, нерозчинні й газоподібні речовини – у молекулярному вигляді. При складанні таких рівнянь спочатку необхідно написати молекулярне рівняння, потім повне іонно-молекулярне і скорочене іонно-молекулярне рівняння (скоротити однакові іони в обох частинах). В іонно-молекулярному рівнянні має зберігатися баланс зарядів. За скороченими іонно-молекулярними рівняннями можна встановити які саме іони та молекули беруть участь у реакції та напрям перебігу реакції.

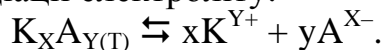
Реакції, у результаті яких відбувається зв'язування іонів з утворенням слабого електроліту, осаду, газоподібної речовини протікають практично до кінця. Кожному скороченому іонно-молекулярному рівнянню може відповідати декілька молекулярних рівнянь.

### 2.4.3 Добуток розчинності

Поняття «добуток розчинності» пов'язане з розчинами малорозчинних сильних електролітів. Більшість малорозчинних електролітів у дуже розведених розчинах дисоціюють повністю, тобто їх можна розглядати як сильні електроліти. Тому всі наведені нижче міркування належать не тільки до розчинів солей, але й до розчинів основ, таких як  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  та ін. При постійній температурі в насиченому розчині малорозчинного електроліту встановлюється рівновага між твердою фазою та іонами в розчині:



з урахуванням повної дисоціації електроліту:



Застосуємо до цієї рівноваги закон діючих мас та запишемо вираз для константи рівноваги:

$$K = \frac{[K^{Y+}]^X \cdot [A^{X-}]^Y}{[K_X A_{Y(T)})]}$$

Концентрація твердої фази  $[K_X A_{Y(T)})] = \text{const}$ , тому:

$$K \cdot [K_X A_{Y(T)})] = [K^{Y+}]^X \cdot [A^{X-}]^Y = DP = \text{const}.$$

При постійній температурі в насиченому розчині добуток рівноважної концентрації (або активності) іонів, на які дисоціює електроліт, з урахуванням ступенів, відповідних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні дисоціації, є незмінним. Його називають **добутком розчинності (ДР)** малорозчинного електроліту.

Значення  $DP$  – довідникова величина, яка характеризує здібність електроліту розчинятися. Чим менше значення  $DP$ , тим гірше розчиняється сполука. При внесенні в розчин надлишку іонів  $K^{Y+}$  або  $A^{X-}$  випаде додаткова кількість осаду, зміняться концентрації іонів у розчині (зміщення рівноваги дисоціації вліво за принципом Ле Шательє), але величина  $DP$  залишиться постійною при незмінній температурі.

**Умовою утворення осаду є перевищення добутку концентрації утворених іонів над величиною добутку розчинності:**  $c(K^{Y+}) \cdot c(A^{X-}) > DP$ . Коли у розчині  $c(K^{Y+}) \cdot c(A^{X-}) < DP$ , осад не утворюється, електроліт буде розчинятися до тих пір, поки добуток концентрації іонів не зрівняється зі значенням  $DP$ .

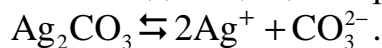
Розчинність  $S$ , що дорівнює молярній концентрації речовини в насиченому розчині, і добуток розчинності  $DP$  малорозчинного електроліту взаємопов'язані. Рівноважні молярні концентрації іонів насиченого розчину пов'язані з розчинністю співвідношеннями:

$$[K^{Y+}] = x \cdot S \text{ моль/л};$$

$$[A^{X-}] = y \cdot S \text{ моль/л}.$$

$$\text{Отже, } DP = (x \cdot S)^X \cdot (y \cdot S)^Y.$$

Для того щоб визначити розчинність солі в моль/л, треба написати рівняння дисоціації солі. Розглянемо дисоціацію карбонату аргентуму:



$$DP = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}].$$

Якщо концентрація  $Ag_2CO_3$  була  $S$  моль/л, то  $[Ag^+] = 2 \cdot S$  моль/л, а  $[CO_3^{2-}] = S$  моль/л, тоді

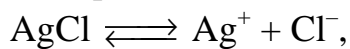
$$DP = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3; S = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 0,67 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

За умови, що  $M(Ag_2CO_3) = 276$  г/моль,  $S = 0,67 \cdot 10^{-4} \cdot 276 = 1,85 \cdot 10^{-2}$  г/л.

Щоб визначити, чи буде утворюватися осад карбонату аргентуму при концентраціях іонів, наприклад,  $c(Ag^+) = 5 \cdot 10^{-10}$  моль/л;  $c(CO_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, треба розрахувати **добуток концентрації іонів (ДК)**:

$$DK = 5 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-13} < DP - \text{осад не випадає.}$$

Із ДР визначають умови утворення і розчинення осаду. Якщо добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині дорівнює ДР малорозчинного електроліту, то гетерогенна система знаходиться у стані рівноваги:



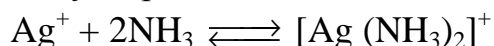
$$DP_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Малорозчинний електроліт випадає в осад, коли добуток рівноважних концентрацій іонів більший за значення ДР:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > DP_{\text{AgCl}}.$$

Оскільки ДР при певній температурі є сталою величиною, то підвищення концентрації одного з іонів, на які дисоціює сполука, призводить до зменшення концентрації іншого. Якщо до насиченого розчину  $\text{AgCl}$  додати розчин сполуки, яка містить іон  $\text{Ag}^+$  або  $\text{Cl}^-$ , то рівновага  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  порушується і згідно з принципом Ле Шательє зміщується ліворуч, тобто з розчину почне випадати  $\text{AgCl}$ .

У свою чергу осад розчиняється, коли один з його іонів утворює малорозчинну сполуку, слабкий електроліт, комплексний іон або бере участь у реакції окиснення-відновлення. Якщо до гетерогенної системи, яка складається з осаду  $\text{AgCl}$  і насиченого розчину його іонів, додати концентрований розчин  $\text{NH}_3$ , то внаслідок комплексоутворення

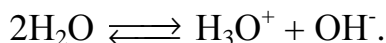


зменшується концентрація катіонів  $\text{Ag}^+$  у розчині, що спричиняє додаткове розчинення осаду. Це має велике практичне значення у процесах осаджування, розчинення, висолювання в аналітичній хімії та хімічній технології.

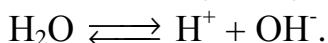
## 2.5 Електролітична дисоціація води

### 2.5.1 Водневий показник (pH)

Чиста вода є слабким електролітом, який незначною мірою проводить електричний струм. Насправді, при  $22^\circ\text{C}$  її ступінь електролітичної дисоціації дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-9}$ , тобто дисоціює тільки одна молекула з 555 000 000 молекул води. Однією з причин такої незначної дисоціації води є те, що цей процес пригнічується дією водневих зв'язків, які типові для води. Дисоціацію води можна записати таким чином:



Для спрощення і зручності рівняння записують у такому вигляді:



Застосувавши до цієї рівноваги закон діючих мас, маємо:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

де  $K_d$  – константа електролітичної дисоціації води, яка дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-16}$ .

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Оскільки ступінь дисоціації води – дуже маленька величина, то практично  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$  (кількість дисоційованих молекул не враховують).  $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56$  (моль/л), тоді  $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$ . Таким чином,

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Добуток концентрації іонів гідрогену і гідроксид-іонів за сталої температури є сталою величиною, яку називають іонним добутком води  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ .

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

При кімнатній температурі нейтральні розчини мають однакову концентрацію:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л і  $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ . Таке саме значення  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  мають при такій же температурі й водні розчини кислот і основ. Тому, якою б не була концентрація іонів гідрогену, концентрація гідроксид-іонів не матиме нульового значення і навпаки. Це дає можливість розраховувати концентрацію  $[\text{H}^+]$  або  $[\text{OH}^-]$ , якщо одна з цих величин відома:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

У чистій воді  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

У кислому розчині  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  (тобто  $[\text{H}^+] = 10^{-6}, 10^{-5}$ , моль/л).

У лужному розчині  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  (тобто  $[\text{H}^+] = 10^{-8}, 10^{-9}$ , моль/л).

Проте записувати концентрацію іонів  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$  через від'ємний ступінь не зовсім зручно. Ось чому кислотні властивості розчинів датський біохімік С. Серенсен (1909 р.) запропонував характеризувати величиною *водневого показника* рН, який визначають за співвідношенням:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+];$$

аналогічно концентрацію гідроксид-іонів характеризують *гідроксидним показником*:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-];$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Відповідно у чистій воді  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$  (нейтральне середовище).

У кислому розчині  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ .

У лужному розчині  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

Розчини, значення рН яких знаходяться в інтервалі від 0 до 3, належать до сильноокислих; при  $\text{pH} = 4 \dots 6$  – слабоокисле середовище. Слаболужні розчини мають  $\text{pH} = 8 \dots 10$ , а сильно лужні –  $\text{pH} = 11 \dots 14$ .

Розчини, в яких  $[\text{H}^+] > 1$  моль/л, мають від'ємні значення рН. Так, якщо  $[\text{H}^+] = 2$  моль/л, то  $\text{pH} = -0,3$ .

При  $[\text{H}^+] < 10^{-14}$  моль/л  $\text{pH} > 14$ . Так, якщо  $[\text{H}^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$ , то  $\text{pH} = 14,3$ .

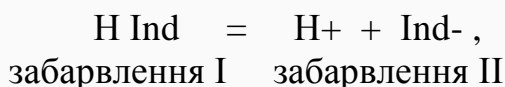
У разі розчинів сильних електролітів замість концентрації користуються активністю. Тому при необхідності більш точних розрахунків у таких розчинах слід визначати не рН, а  $\text{pa}(\text{H}^+)$ :

$$\text{pa}(\text{H}^+) = -\lg a(\text{H}^+) = \text{pH} - \lg \gamma(\text{H}^+).$$

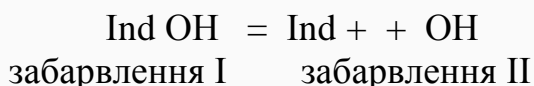
Виміряти рН можна потенціометричним методом за допомогою скляних електродів, потенціал яких змінюється залежно від активності катіонів  $\text{H}^+$  у розчині. Приблизне значення рН можна визначити за допомогою кислотно-

основних індикаторів. *Кислотно-основні індикатори* — це речовини, які змінюють забарвлення залежно від рН розчину. Індикатори – це слабкі основи або кислоти (барвники органічного походження), які при зміні рН розчину змінюють свою структуру й відповідно забарвлення.

Наприклад:



або



**Буферні розчини.** У хімії, біології, медицині, у промисловому виробництві для перебігу тих або інших процесів часто потрібно забезпечувати сталість значень рН. Для забезпечення сталого значення рН використовують буферні розчини.

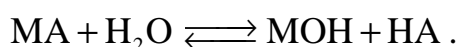
*Буферними* називають розчини, рН яких практично не змінюється від додавання до них невеликих кількостей сильної кислоти або лугу, а також при розведенні. Найпростіший буферний розчин – це суміш слабкої кислоти і солі, що має з цією кислотою загальний аніон (наприклад, суміш оцтової кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і ацетату натрію  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), або суміш слабкої основи і солі, що має з цією основою загальний катіон (наприклад, суміш гідроксиду амонію  $\text{NH}_4\text{OH}$  із хлоридом амонію  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Кожен буферний розчин має певну буферну ємність. *Буферна ємність* визначається кількістю еквівалентних мас кислоти (лугу), яку слід додати, щоб величина рН 1 л буферного розчину змінилась на одиницю.

### 2.5.2 Гідроліз солей

Взаємодія речовини з водою, яка призводить до сполучення складових речовини зі складовими води, називається гідролізом (гідроліз у перекладі означає «розкладання водою»). Гідролізуватися можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо. У водних розчинах відбувається реакція взаємодії між іонами солі й води. У результаті такої взаємодії один з іонів води ( $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$ ) зв'язується іонами солі в слабо дисоційовану частинку або важкорозчинну речовину, а другий іон води накопичується в розчині і надає йому кислу або лужну реакцію.

*Процес обмінної взаємодії іонів солі й води, унаслідок чого рівновага електролітичної дисоціації води порушується (змінюється рН середовища), називається гідролізом. Наслідком гідролізу є утворення слабого електроліту. Гідроліз перебігає по-різному, залежно від сили кислоти й основи, з яких утворилася сіль:*



Процес гідролізу — це процес зворотний, тому для нього можна визначити константу рівноваги  $K$  або константу гідролізу солі  $K_{\text{Г}}$ :

$$K = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

З того, що  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$  для розведених розчинів, випливає, що:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_{\Gamma}, \quad K_{\Gamma} = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}]}$$

Значення  $K_{\Gamma}$  солі характеризує здатність цієї солі до гідролізу: чим більше  $K_{\Gamma}$ , тим більшою мірою сіль підлягає гідролізу.

Залежно від сили вихідних кислоти й основи солі можна розподілити на чотири типи:

1) солі, що утворені сильною основою і слабкою кислотою:  $\text{NaCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ;

2) солі, що утворені слабкою основою і сильною кислотою:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ;

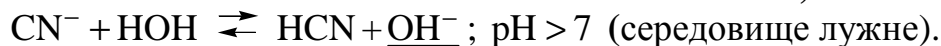
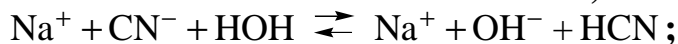
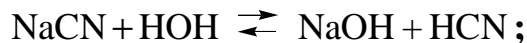
3) солі, що утворені слабкою основою і слабкою кислотою:  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ ;

4) солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CsBr}$ .

Солі першого – третього типів піддаються гідролізу, солі четвертого типу — не піддаються гідролізу.

Розглянемо гідроліз солей кожного типу:

1) сіль, що утворена сильною основою і слабкою кислотою:



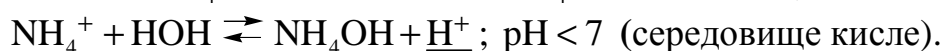
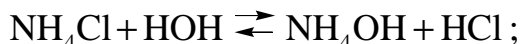
**Гідроліз за аніоном** (у реакцію з водою вступає тільки аніон):

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]} \Rightarrow K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-і}}},$$

де  $K_{\text{к-і}}$  – константа дисоціації слабкої кислоти  $\text{HCN}$ .

Чим більш слабкою буде кислота, тим сильніше її солі підлягають гідролізу;

2) сіль, що утворена слабкою основою і сильною кислотою:



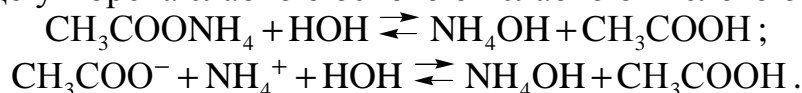
**Гідроліз за катіоном** (у реакцію з водою вступає тільки катіон):

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}},$$

де  $K_{\text{осн}}$  – константа дисоціації слабкої основи  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Чим більш слабка основа, тим більшою мірою підлягають гідролізу солі, що утворені нею;

3) сіль, що утворена слабкою основою і слабкою кислотою:



pH близько 7, тому немає надлишку ні іонів  $[\text{H}^+]$ , ні іонів  $[\text{OH}^-]$  (основа і кислота, якими утворена сіль, близькі за силою).

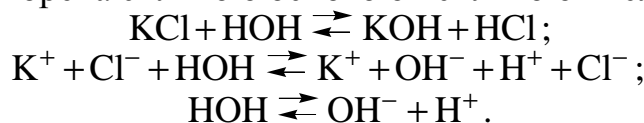
**Гідроліз за аніоном і катіоном (спільний гідроліз):**

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}},$$

де  $K_{\text{к-ти}}$  – константа дисоціації слабкої кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $K_{\text{осн}}$  – константа дисоціації слабкої основи  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

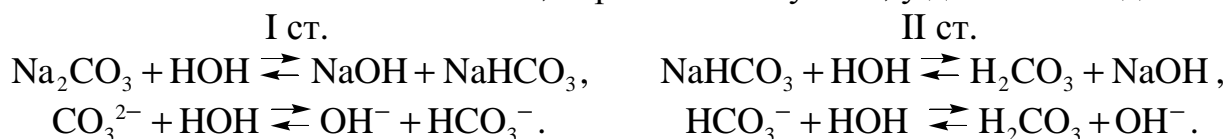
Чим більш слабкі кислота й основа, тим більше буде  $K_{\Gamma}$  і тим більшою мірою сіль підлягає гідролізу;

4) сіль, що утворена сильною основою і сильною кислотою:



Процес гідролізу солей, що утворені сильною основою і сильною кислотою, зведений до процесу дисоціації молекул води, і вести розмову про гідроліз не варто. Таким чином, солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою гідролізу не підлягають, тому що рівновага між недисоційованими молекулами й іонами води не порушується.

Гідроліз солей, що утворені слабкою багатоосновною кислотою або слабкою багатокислотною основою, перебігає поступово, у декілька стадій:



$$K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

де  $K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3}$  і  $K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}$  – константи дисоціації карбонатної кислоти за першим і другим ступенем.

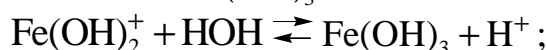
$K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3} > K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}$  відповідно  $K_{(\text{I})\Gamma} > K_{(\text{II})\Gamma}$ . Тому гідроліз за першим ступенем завжди перебігає значно більшою мірою, ніж за другим. Гідроліз за третім ступенем — проблематичний:



$$K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{III})\text{Fe}(\text{OH})_3}}$$

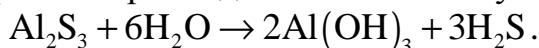
$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{Fe}(\text{OH})_3}}$$

III ст.  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$  – практично не протікає,



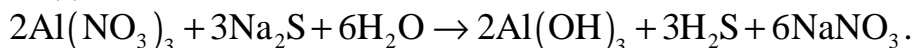
$$K_{(\text{III})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{Fe}(\text{OH})_3}}$$

**Повний гідроліз.** Для повного протікання гідролізу потрібно, щоб сіль була утворена дуже слабкою кислотою і дуже слабкою основою. Крім того, бажано, щоб один із продуктів гідролізу йшов зі сфери реакції у вигляді газу (малорозчинні речовини, що залишаються в контакті з розчином, взагалі кажучи, не йдуть зі сфери реакції, оскільки все одно якоюсь мірою розчиняються). Тому повному гідролізу піддаються зазвичай солі газоподібних або нестійких кислот: сульфідної, карбонатної, почасти – сульфідної. Солі, які повністю гідролізуються (карбонати, сульфід алюмінію, хрому (III), заліза (III)), не можна отримати реакціями обміну у водних розчинах. Замість очікуваних продуктів у результаті реакції ми отримаємо продукти гідролізу. Гідроліз ускладнює перебіг багатьох інших реакцій обміну. Так, при взаємодії карбонату натрію з сульфатом міді в осад зазвичай випадає основний карбонат міді  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ . У таблиці розчинності для солей, що повністю гідролізуються, стоїть ризик. Прикладом такої солі є сульфід алюмінію:



Гідроліз перебігає в одну стадію і до кінця (повний гідроліз), тому що гідроліз катіона й аніона підсилюється один одним і рівновага зміщується в бік утворення кінцевих продуктів.

Важливим є процес посилення гідролізу в результаті реакції обміну між солями. Наприклад:



Мала б утворитися сіль — сульфід алюмінію, але гідроліз такої солі йде до кінця, тому в реакції обміну утворюються одразу продукти гідролізу солі. Для подібних солей, у таблиці розчинності стоїть ризик.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу. Ступінь гідролізу  $h$  виражає частку гідролізованих молекул і може бути виражена відношенням числа молів солі, що піддалися гідролізу, до загального числа молів солі, або відношенням концентрації солі, що піддалася гідролізу  $c_r$ , до концентрації розчиненої солі  $c$ :  $h = \frac{c_r}{c}$ . Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації та температури розчину. Із розбавленням і підвищенням температури розчину ступінь гідролізу зростає. Повніше характеризує гідроліз *константа гідролізу*  $K_r$ .

Величина *константи гідролізу*  $K_r$  залежить від величини константи дисоціації відповідного електроліту і для :

$$1) \text{ гідролізу за аніоном: } K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}}};$$

$$2) \text{ гідролізу за катіоном: } K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}};$$

$$3) \text{ гідролізу за катіоном і аніоном: } K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}}.$$

Якщо гідроліз солі відбувається у дві стадії, то константу гідролізу за першою стадією розраховують за відповідним рівнянням:



$$K_{(I)\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{(II)к-ти}} \text{ або } K_{(I)\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{(II)осн}},$$

а за другою стадією:

$$K_{(II)\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{(I)к-ти}} \text{ або } K_{(II)\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{(I)осн}},$$

де  $K_{(I)к-ти}$  і  $K_{(II)к-ти}$ ,  $K_{(I)осн}$  і  $K_{(II)осн}$  – константи дисоціації за першим і другим ступенем відповідно кислоти (у випадку гідролізу за аніоном) або основи (у випадку гідролізу за катіоном). Оскільки константи дисоціації кислот і основ за першим ступенем, як правило, значно більші ніж константи дисоціації за другим ступенем, то  $K_{(II)\Gamma} \ll K_{(I)\Gamma}$ . Тому в приблизних розрахунках, що пов'язані з гідролізом солей слабких багатоосновних кислот або слабких багатокислотних основ, можна брати до уваги тільки гідроліз за першою стадією.

Величини  $K_\Gamma$  і ступеня гідролізу  $h$  пов'язані між собою співвідношенням, що аналогічне до закону розбавлення Оствальда:

$$K_\Gamma = h^2 c / (1 - h),$$

а при малих значеннях  $h$ :  $K_\Gamma = h^2 c$ .

Тобто ступінь гідролізу тим більша, чим нижча концентрація розчину. Гідроліз – процес ендотермічний, тому константа гідролізу і, відповідно, ступінь гідролізу з підвищенням температури збільшуються.

### ТЕМА 3. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Для дисперсних систем, характерні дві загальні ознаки: гетерогенність і дисперсність. Гетерогенність дисперсних систем виявляється у тому, що вони складаються як мінімум із двох фаз: дисперсної фази і дисперсійного середовища. Дисперсна фаза – це подрібнена фаза. Вона складається із частинок нерозчинної тонко роздробленої речовини. Безперервне середовище, в якому розподілена дисперсна фаза, називається дисперсійним середовищем.

Дисперсність визначається розміром і геометрією тіла. Мірою роздрібності будь-якої дисперсної системи є поперечний переріз частинок „а”. Для сферичних частинок – це діаметр  $d$ , а для частинок, що мають форму куба, – ребро куба  $\ell$ . Дисперсність – величина, що обернена до  $a$ :

$$D = \frac{1}{a} (m^{-1}).$$

Такою самою характеристикою може бути питома поверхня  $S_n$ , тобто міжфазна поверхня, яка припадає на одиницю об'єму чи одиницю маси дисперсної фази:

$$S_n = \frac{S}{V} (m^{-1}); \quad S_n = \frac{S}{m} \left( \frac{m^2}{kg} \right).$$

Усі три характеристики роздрібненості ( $a$ ,  $D$ ,  $S$ ) пов'язані між собою: чим менше розмір частинок, тим вище дисперсність або питома поверхня і навпаки.

### 3.1 Класифікація дисперсних систем

Існують такі основні способи класифікації дисперсних систем за різними ознаками:

- 1) за ступенем дисперсності;
- 2) за агрегатним станом фаз;
- 3) за характером взаємодії між речовинами дисперсної фази та дисперсійного середовища;
- 4) за механізмом взаємодії між частинками фази.

За ступенем дисперсності системи поділяють на різні типи (рис. 6)

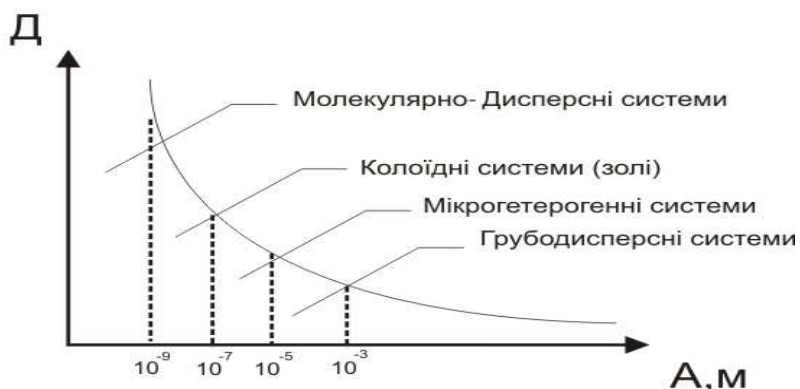


Рис. 6 – Класифікації дисперсних систем за ступенем дисперсності

До колоїдних систем зараховують дисперсії, в яких розміри частинок перебувають у межах  $10^{-9}$  –  $10^{-7}$  м. У них досягається найвищий ступінь роздрібненості речовини, при якому ще зберігаються поняття „фази” і „гетерогенність”. Розрізняють моно- та полідисперсні колоїдні системи. Якщо всі частинки колоїдної системи однакові за розміром, то така система називається монодисперсною, а якщо різні – полідисперсною.

У колоїдній хімії всі системи, що відповідають колоїдному ступеню дисперсності, називаються золями.

Залежно від агрегатного стану дисперсної фази та дисперсійного середовища для двофазних систем можливі такі 9 комбінацій:

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення	Тип системи	Приклад
Тверда	Рідина	т/р	Суспензії золі	Зависі у природних водах, золі металів
Рідина	Рідина	р/р	Емульсії	Сира нафта, молоко, креми, мастила, латекси
Газ	Рідина	г/р	Газові емульсії, піни	Мильна піна, протипожежні піни
Тверда	Газ	т/г	Аерозолі	Пил, дими, порошки
Рідина	Газ	р/г	Аерозолі	Туман, хмари
Газ	Газ	г/г	Системи з флуктуаціями густини	Атмосфера Землі
Тверда	Тверде	т/т	Тверді колоїдні системи	Мінерали, бетон, сталь, чавун, самоцвіти
Рідина	Тверде	р/т	Пористі тіла, капілярні системи	Адсорбенти, вологі ґрунти
Газ	Тверде	г/т	Пористі тіла, капілярні системи	Пемза, силікагель, активоване вугілля

Колоїдні системи типу г/г неможливі, але блакитний колір неба можна пояснити лише гетерогенністю того газового середовища, що над нами. Якби воно було однорідним, без флуктуацій густини, то ми бачили б чорне небо.

Залежно від характеру взаємодії між речовинами дисперсної фази та дисперсійного середовища, що виникає внаслідок дії міжмолекулярних сил на межі розділу фаз, дисперсні системи поділяють на ліофільні та ліофобні (ліо – «розчиняю», філео – «люблю», фоб – «страх»). Для перших характерна сильна міжмолекулярна взаємодія, для других – слабка. Якщо дисперсійним середовищем є вода, то такі системи поділяються на гідрофільні та гідрофобні.

За механізмом взаємодії між частинками дисперсної фази системи поділяють на вільно- та зв'язанодисперсні. Вільнодисперсні – це безструктурні системи, в яких частинки не зв'язані між собою в одну суцільну сітку. Вони здатні вільно переміщуватися в дисперсійному середовищі під впливом броунівського руху чи інших чинників. До таких систем належать суспензії, емульсії, аерозолі.

У зв'язанодисперсних системах дисперсні частинки зв'язуються між собою за рахунок міжмолекулярних сил, утворюючи в дисперсійному середовищі своєрідні просторові ґратки чи каркаси (структури). Частинки не можуть вільно рухатися (пасти).

### **3.1.1 Суспензії, емульсії, піни, колоїдні розчини**

Суспензії, емульсії, піни належать до грубодисперсних систем.

*Суспензіями* називаються грубодисперсні системи, в яких дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем – рідина (т/р). Суспензії, як правило, седиментаційно нестійкі, і тверда фаза осідає (або спливає залежно від густини твердої фази) під дією сили тяжіння частинок. Прикладом суспензій можуть служити суспензії мінеральних частинок у воді, сажі у воді та ін.

*Емульсія* – дисперсна система з рідкою дисперсною фазою та рідким дисперсійним середовищем (р/р). Вона складається з двох взаємо нерозчинних рідин, одна з яких рівномірно розподілена в другій у вигляді найдрібніших крапель; розміри крапельок можуть досягати 5000 мкм і більше. При визначенні назви першою називають дисперсну фазу, а потім дисперсійне середовище: вода в маслі, бензол у воді тощо (наприклад, молоко – емульсія, де краплинки жиру розподілені у водному середовищі). Найчастіше емульсії складаються з води і рідини, яку прийнято називати «масло». Можливі два типи емульсій: прямі, з краплями неполярної рідини в полярному середовищі (типу “масло у воді”) – м/в і зворотні (типу “вода у маслі”) – в/м. Зміна складу емульсії або зовнішня дія можуть призвести до перетворення прямої емульсії у зворотну і навпаки. Ліофільні емульсії утворюються самочинно і термодинамічно стійкі. Ліофобні емульсії виникають при механічному, акустичному або електричному емульгуванні, а також унаслідок конденсаційного утворення крапель дисперсної фази у перенасичених розчинах чи розплавах. Вони термодинамічно нестійкі та тривало можуть існувати лише в присутності стабілізатора (емульгатора), який не тільки надає крапелькам

рідини заряд, але, головним чином, створюють навколо них своєрідну оболонку, що перешкоджає коалесценції (коалесценція – це процес мимовільного злиття крапельок дисперсної фази, який може призвести до руйнування емульсії та поділу її на два рідких шари).

За своєю будовою до емульсій наближаються піни. Піни характеризуються суцільною комірчастою будовою та наявністю газової дисперсної фази. Стійкі піни утворюються в присутності поверхнево-активних речовин (мила, білки і т. п.). Прикладом практичного використання піноутворення є вогнегасники (дисперсна фаза –  $\text{CO}_2$ ). Піноутворення використовується також для збагачення руд способом флотації.

В колоїдних розчинах розмір диспергованих частинок коливається в межах 1–100 нм, тому їх можна побачити лише за допомогою ультрамікроскопа або електронного мікроскопа.

### **3.2 Способи одержання колоїдних систем**

Із класифікації колоїдних систем за розміром частинок випливає, що вони займають проміжне положення між молекулярними та грубодисперсними системами. Цим і визначаються два можливих методи одержання колоїдних розчинів: метод конденсації та метод диспергування.

*Метод конденсації* полягає в укрупненні частинок при агрегації молекул або іонів. Конденсація може відбуватися як фізичний і як хімічний процес. В обох випадках у гомогенному середовищі утворюється нова фаза, яка має колоїдну дисперсність. Спільною умовою утворення нової фази є стан пересичення розчину або пари. При виникненні місцевих пересичень у розчині утворюються агрегати із декількох молекул, які і стають зародками нової фази.

За сучасною теорією процес утворення зародків нової фази в гомогенному середовищі є флуктуаційним і можливим за умови, коли концентрація пересиченого розчину перевищує концентрацію насиченого розчину. Високодисперсну систему можна одержати тільки в тому випадку, коли швидкість утворення зародків набагато більша, ніж швидкість їх росту. У протилежному випадку утворюються крупні частинки, які випадають в осад.

Залежно від шляху досягнення стану пересичення конденсаційні методи поділяють на фізичні та хімічні.

*Фізична конденсація* – конденсація парів – при пропусканні парів якої-небудь простої речовини в рідину в результаті конденсації можуть утворюватися стійкі золі. Сюди належать електричні методи одержання дисперсій металів, які розпиляються під водою або в органічній рідині у вольтовій дузі (метод Бредіга) та в іскровому високочастотному розряді (метод Сведберга). Стабілізаторами для утворених при конденсації парів дисперсій є оксиди цих же металів, які являються побічними продуктами процесу розпилення. Оксиди адсорбуються на частках металу й утворюють захисний шар. У газовому середовищі конденсацією парів різних речовин одержують аерозолі. У природі при конденсації водяних парів утворюються туман і хмари.

Одним із різновидів способу фізичної конденсації є зручний спосіб заміни розчинника. Він заснований на тому, що розчин речовини додають по трішки

до рідини, яка добре змішується з розчинником, але в якій розчинена речовина настільки мало розчиняється, що виділяється у вигляді високодисперсної фази. Наприклад, золі сірки, каніфолі одержують вливанням спиртових розчинів цих речовин у воду.

*Хімічна конденсація.* У випадку хімічної конденсації нова фаза виникає при протіканні хімічних реакцій, які призводять до утворення нерозчинних у певному середовищі речовин. Практично всі типи хімічних реакцій можуть бути використані для одержання колоїдних систем.

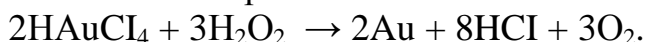
Колоїдні розчини утворюються, коли швидкість утворення зародків набагато більша за швидкість їх росту, тобто  $v_1 \gg v_2$ . Для забезпечення стійкості колоїдних систем потрібна наявність стабілізаторів (продуктів реакції, електролітів, ПАР, ВМС).

Для різних хімічних реакцій, які використовуються при одержанні золей, оптимальні умови утворення і росту кристалів підбирають дослідним шляхом.

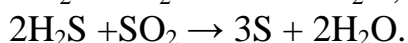
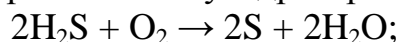
Для одержання золей потрібно, щоб концентрація речовини в розчині перевищувала розчинність, тобто розчин має бути пересиченим. Ці умови є загальними і для одержання високодисперсного золя, і для отримання звичайного осаду. Але в першому випадку потрібно дотримуватися особливих умов, коли одночасно утворюється велика кількість зародків. Як правило, високодисперсні золі отримують внесенням у розбавлений розчин одного з реактивів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву при інтенсивному перемішуванні. За такою методикою утворені зародки твердої фази швидко зупиняють ріст, оскільки розбавлений розчин швидко вичерпується.

Процеси утворення дисперсних систем різної дисперсності й концентрації в результаті хімічних реакцій широко розповсюджені у природі та використовуються в різних галузях технології. Нижче наведені деякі приклади одержання дисперсних систем при різних хімічних реакціях:

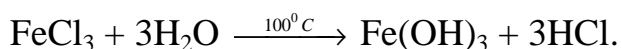
1. *Редокс-реакції.* Відновні реакції лежать в основі багаточисельних методів одержання золей золота і срібла.



*Окисні* реакції широко розповсюджені у природі (у земній корі). Це пов'язано з тим, що при піднятті магматичних розплавів і відокремлених від них газів, флюїдних фаз і підземних вод всі рухомі фази проходять із зони відновлених процесів на великій глибині до зон окисних реакцій поблизу поверхні. Ілюстрацією такого виду процесів являється утворення золя сірки при взаємодії сірководню, який розчинений у гідротермальних водах, з окисниками:



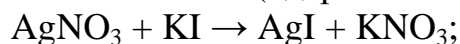
2. *Реакції гідролізу* широко розповсюджені для одержання гідрозолей гідроксидів металів:



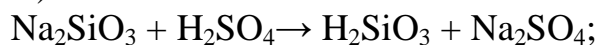
Для очищення стічних вод від механічних домішок використовують гідроксид алюмінію, який одержують гідролізом алюміній сульфату. Висока питома поверхня колоїдних гідроксидів, які утворюються при гідролізі, дозволяє ефективно адсорбувати домішки – молекули ПАР та іони важких металів.

### 3. Реакції обміну:

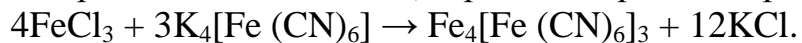
а) утворення малорозчинних солей (одержання гідрозолу йодиду срібла):



б) утворення малорозчинних кислот (одержання гідрозолу полікремнієвої кислоти):

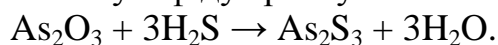


в) утворення нерозчинних комплексів (одержання гідрозолу берлінської лазурі):



У цьому випадку формула продукту реакції – берлінської лазурі – записана досить умовно, бо залежно від умов проведення цієї реакції тверда фаза містить також більшу або меншу кількість іонів калію і може утворюватися сполука  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Аналогічні рівняння можна записати для реакцій утворення  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;

г) одержання гідрозолу сульфиду арсену:



При одержанні золів методом хімічної конденсації потрібно віддавати перевагу реакціям, при яких одночасно з малорозчинною сполукою утворюються речовини, які являються неелектролітами або слабкими електролітами. Це сприяє одержанню більш стабільних золей, оскільки в системі не утворюються зайві електроліти, які дестабілізують золь.

Як правило, високодисперсні золі отримують внесенням до розведеного розчину одного із електролітів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву.

#### *Диспергаційні методи одержання колоїдних систем*

Диспергуванням називають тонке подрібнення твердих матеріалів або рідини і розподілення їх частинок у рідкому або газовому середовищі, унаслідок чого утворюються дисперсні системи: порошки, суспензії, емульсії, аерозолі.

Необхідно акцентувати, що при диспергуванні утворюються нові поверхні, отже, ці процеси, за виключенням самочинного диспергування, потребують затрат енергії. Залежно від виду витраченої енергії диспергаційні методи поділяють: на механічні, фізичні та фізико-хімічні.

*Механічне* диспергування проводять у різних апаратах: подрібнювачах, млинах, жорновах, ступках, вальцях, струшувачах. Рідини розсіюються і розбризкуються за допомогою форсунок, центрифуг, волчків, обертаючих дисків. Механічне диспергування проводять, як правило, у дві стадії. Спочатку матеріал піддають грубому диспергуванню в шарових і планетарних млинах до часток  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  м. Тонке подрібнення проводять при інтенсивному перетиранні під впливом великих зсувних навантажень.

Для підвищення дисперсності емульсій використовують спеціальні апарати – гомогенізатори, в яких емульсії продавлюються через вузькі канали та щілини.

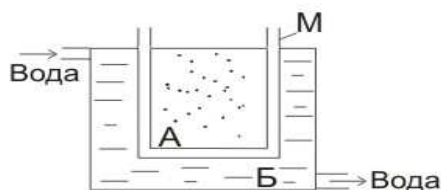
До *фізичних* методів подрібнення зараховують ультразвукове диспергування. Диспергуюча дія ультразвуку пов'язана з тим, що при проходженні звукової хвилі в рідині проходять місцеві швидкі змінні стиснення та розширення, які й утворюють розривну силу і призводять до диспергування завислих частинок.

*Фізико-хімічне* диспергування, або пептизація – це процес, при якому свіжий (пухкий) осад переводять у золь шляхом його обробки пептизатором – розчином електроліту, поверхневоактивної речовини або розчинником.

Диспергаційні методи дають змогу отримати частки розмірами не менше  $10^{-7}$  м. Для одержання високодисперсних систем використовують конденсаційні методи.

#### *Методи очищення колоїдних розчинів*

Для одержання високостійких систем золі очищають як від електролітів, так і від інших низькомолекулярних домішок. Очищення колоїдних розчинів проводять методом діалізу або ультрафільтрацією.



*Рис. 7 – Схема діалізатора*

Діаліз полягає у вилученні із золів низькомолекулярних речовин чистим розчином за допомогою напівпроникної плівки (мембрани), через яку не проходять колоїдні частинки. Періодично або безперервно замінюючи розчинник у приладі для діалізу – діалізаторі, можна практично повністю вилучити з колоїдного розчину домішки електролітів і низькомолекулярних неелектролітів.

Електродіаліз – це діаліз, який проводять в електричному полі, що сильно зменшує тривалість процесу.

Ультрафільтрація – це фільтрування колоїдних розчинів крізь напівпроникну мембрану, яка пропускає дисперсійне середовище з низькомолекулярними домішками і затримує частинки дисперсної фази. Ультрафільтрацією можна швидше відділити від колоїдного розчину електроліти й інші домішки, ніж при діалізі.

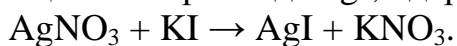
### **3.3 Будова міцел ліюфобних золів**

Згідно з загальноприйнятою міцелярною теорією будови колоїдних розчинів золь складається з 2-х частин: міцел та інтерміцелярної рідини.

*Міцела* – структурна колоїдна одиниця, тобто частка дисперсної фази, яка обгорнута подвійним електричним шаром (ПЕШ).

*Інтерміцелярною рідиною* називають дисперсійне середовище, що розділяє міцели.

Розглянемо будову міцели на прикладі AgI, одержаного в реакції:



Основою колоїдної частки являється електронейтральний агрегат, який складається з декількох сотень або тисяч атомів, представляє собою кристали малорозчиненої сполуки (у нашому випадку m пар іонів  $\text{Ag}^+$  і I $^-$ ).

На поверхні агрегата адсорбуються потенціалвизначальні іони (I) (їх кількість n). Формування шару потенціалвизначальних іонів (ПВІ) підпорядковується правилу Панета – Фаянса – це іони, які входять до складу

кристалічної решітки або ізоморфні їм. ПВІ визначають потенціал і заряд поверхні. Агрегат разом з ПВІ називається *ядром* колоїдної частки.

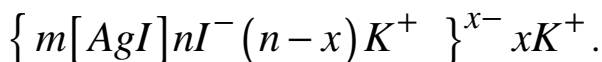
Під дією електростатичних сил до ядра притягується  $n$  іонів протилежного знаку – протиіони, які компенсують заряд ядра.

Частина протиіонів  $(n-x)$  створює адсорбційний шар, або шар Штерна (тут різко падає потенціал від  $\psi_0$  до  $\psi_\delta$ ).

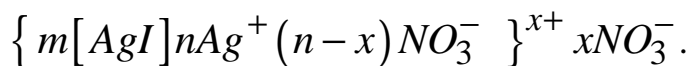
Ядро колоїдної частки разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою*, або *колоїдною частинкою* (вона має заряд).

Решта протиіонів (що нейтралізують заряд поверхні), які слабкіше зв'язані з ядром, знаходяться в дифузній частині ПЕШ (за поверхнею ковзання). Гранула разом із дифузною частиною ПЕШ і називається *міцелою*.

Структуру міцели можна зобразити у вигляді формули:



Якщо золь  $AgI$  одержаний в умовах надлишку іонів  $Ag^{+}$  (якщо розчин  $KI$  додавали до розчину  $AgNO_3$  тієї ж концентрації), то формула міцели запишеться інакше:



←→ агрегат

← ядро →

← частинка (гранула) →

← міцела →

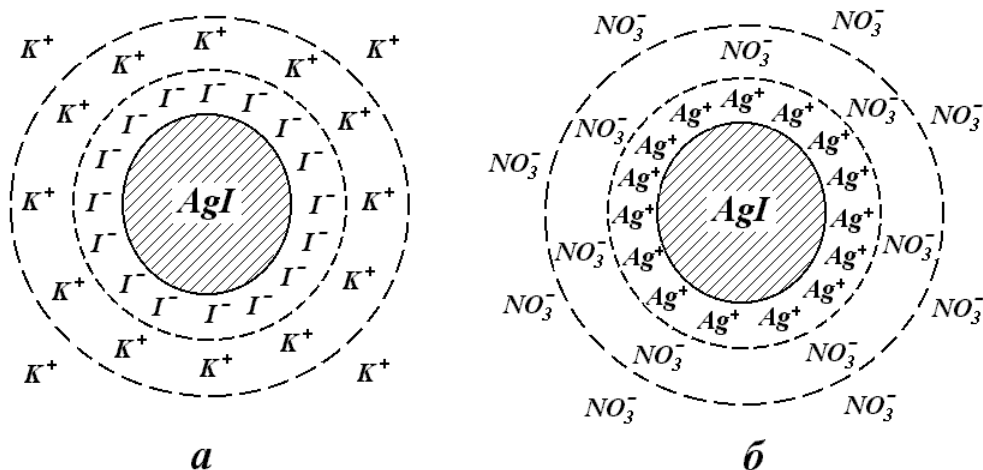
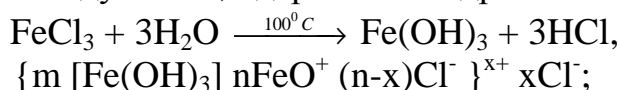


Рис. 8 – Схема будови колоїдної міцели золю йодиду срібла  
а) при надлишку  $KI$ ; б) при надлишку  $AgNO_3$ .

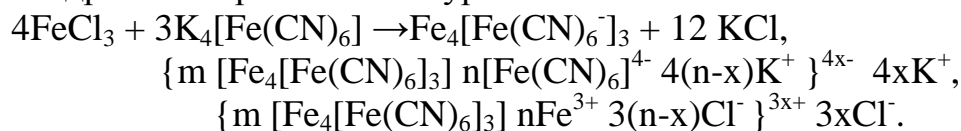
Приклади міцел:

– гідрозоль гідроксиду заліза, одержаного гідролізом  $FeCl_3$ :

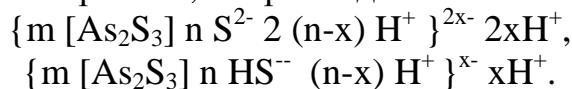




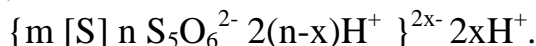
– гідрозоль берлінської лазурі:



Іноді буває точно відомо, які іони являються потенціалвизначаючими, і передбачається декілька варіантів, наприклад:



До числа гідрозолів, склад яких точно не відомий, належить і гідрозоль сірки. У певних умовах:



Хоча найбільш типовими ліофобними гідрозолями являються дисперсні системи на основі малорозчинних у воді неорганічних сполук, існують і органічні ліофобні системи (гідрозоль каніфолі). Склад таких золів часто точно не відомий.

### 3.4 Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

Молекулярно-кінетичні властивості вільнодисперсних систем, як і звичайних розчинів, виявляються в таких явищах, як броунівський рух, дифузія, осмотичний тиск.

Тепловий рух часток високої дисперсності одержало назву *броунівський рух* на честь англ. ботаніка Р. Броуна, який і виявив за допомогою мікроскопа безперервний рух дрібних частинок квіткового пилку (водна суспензія квіткового пилку). *Броунівський рух* проявляється в хаотичному та безперервному русі частинок дисперсної фази під впливом великої кількості безладних ударів молекул дисперсійного середовища, які знаходяться в тепловому русі. Він є наслідком молекулярно-кінетичного руху в дисперсійному середовищі та відображення законів статистики.

Теоретичні й експериментальні докази теплової природи броунівського руху колоїдних часток призвели до фундаментального висновку про те, що ультрамікрогетерогенні системи мають підкорятися тим самим законам молекулярно-кінетичної теорії, яким слідує і молекулярні системи (розчини, гази). В основі молекулярно-кінетичної теорії лежить положення про те, що незалежно від розміру часток, які залучені до теплового руху, середня кінетична енергія ( $\bar{E}$ ) кожної частки дорівнює:

$$\bar{E} = m\bar{u}^2 / 2 = 3/2 k_B T,$$

де  $m$  та  $\bar{u}$  – маса і середня швидкість руху частки,  $k_B$  – стала Больцмана.

Ейнштейн і Смолуховський для кількісного вираження броунівського руху ввели уявлення про середній зсув частки  $\Delta$  за час  $\tau$ . Якщо при спостереженні під мікроскопом за рухом частки золю через певні рівні проміжки часу відмічати її місцезнаходження, то можна одержати траєкторію руху, подібну представлений на рис. 9.

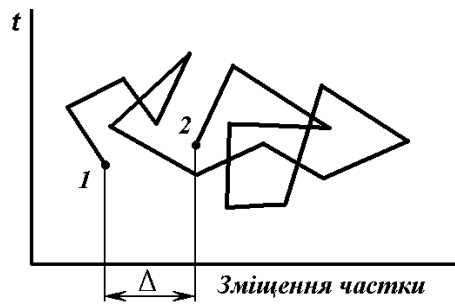


Рис. 9 – Схема переміщення частинки під час броунівського руху

$\Delta$  – величина зміщення від точки 1 до точки 2;  $t$  – час.

Середнє значення проекції зміщення знаходять за рівнянням:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n} = \frac{\sum_n \Delta_i^2}{n},$$

де  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$  – окремі проекції зміщення частки на вісь  $x$ , за деякий проміжок часу,  $n$  – число проекцій, які взяті для розрахунку (відрізків ломаної лінії).

При дотриманні закону Стокса (для сферичних часток):

$$\overline{\Delta^2} = \frac{k_B T \tau}{3\pi\eta r}.$$

Таким чином, частки переміщуються тим швидше, чим вища температура, менше розмір часток і в'язкість середовища.

*Дифузією* називають процес самочинного вирівнювання концентрації часток під впливом теплового (або броунівського) руху. Процес дифузії перебігає самочинно, рівномірний розподіл речовини в системі відповідає найбільш вірогідному її стану. Кількісно дифузія може бути виражена рівнянням I закону Фіка: маса речовини  $m$ , яка продифундує за проміжок часу  $\tau$  з одного шару, с концентрацією  $C_1$ , в інший з концентрацією  $C_2$  і який розташований від першого на відстані  $\Delta X$ , прямо пропорційний площі розрізу  $S$ , проміжку часу  $\tau$ , різниці концентрацій і обернено пропорційна відстані між шарами;  $D$  – коефіцієнт дифузії:

$$M = DS\tau\left(\frac{\Delta c}{\Delta X}\right).$$

*Осмосом* називається процес односторонньої дифузії дисперсійного середовища через напівпроникну перегородку від розчину з меншою концентрацією до розчину з більшою концентрацією. Унаслідок різниці в концентраціях по обидві сторони мембрани в розчині або золі виникає надлишковий тиск у порівнянні з іншою частиною. Різниця тиску називається осмотичним. Осмотичний тиск – це тиск, який потрібно прикласти до розчину для запобігання осмосу, тобто для приведення системи в рівноважний стан.

Явище осмосу властиве колоїдним розчинам меншою мірою, ніж істинним. Осмотичний тиск для розбавлених розчинів неелектролітів розраховують на основі рівняння Вант-Гоффа :

$$\pi = CRT.$$

У випадку колоїдних розчинів вводиться поняття чисельної концентрації ( $v$ ) – число часток в одиниці об'єму, тоді  $C = v/N_A$  і рівняння Вант-Гоффа має вигляд:  

$$\pi = v RT/N_A = v k_B T.$$

Звідси випливає важливий висновок про те, що осмотичний тиск колоїдного розчину визначається тільки його чисельною концентрацією та не залежить від природи та розміру дисперсних часток.

Осмотичний тиск колоїдних розчинів дуже малий і становить лише 1 мм водяного стовпа (10 Па), тобто нижче в  $10^6$  раз ніж в істинних. Але існують на сьогодні чутливі осмометри, які дають змогу вимірювати осмотичний тиск ліозолей. Слід відзначити, що осмотичний тиск колоїдних розчинів не є сталою величиною в часі, оскільки для них характерна агрегація частинок, що призводить до зміни чисельної концентрації дисперсних систем. Мала величина осмотичного тиску колоїдних розчинів, а також його непостійність обмежують можливості використання осмометрії для визначення чисельної концентрації дисперсних часток.

### 3.5 Седиментація. Седиментаційний аналіз

Характерною загальною властивістю вільнодисперсних систем (суспензій, емульсій, порошків, аерозолей) є схильність до осідання або спливання часток фази.

*Седиментацією* (від лат. sedimentum – осад) називають процес осідання часток дисперсної фази у рідкому або газоподібному дисперсійному середовищі. Спливання часток (наприклад, краплин у емульсіях) носить назву *зворотньої седиментації*.

На кожну частинку в системі у гравітаційному полі діють сила тяжіння:

$$F_g = m \cdot g = V\rho g,$$

і піднімаюча сила Архімеда:

$$F_A = V\rho_0 g,$$

де  $m$ ,  $V$  – маса й об'єм частинки;  $g$  – прискорення вільного падіння;  $\rho$ ,  $\rho_0$  – густина частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Ці сили діють постійно і в різних напрямках. Рівнодіюча сила, яка викликає седиментацію, дорівнює:

$$F_{\text{сед.}} = F_g - F_A = V\rho g - V\rho_0 g = V(\rho - \rho_0)g,$$

якщо  $\rho > \rho_0$ , то  $F_{\text{сед.}} > 0$  частинка осідає, за умов  $\rho < \rho_0$ ,  $F_{\text{сед.}} < 0$  частинка спливає.

Під час руху частинки виникає сила тертя, пропорційна швидкості руху ( $U$ ):

$$F_{\text{тер.}} = B \cdot U,$$

де  $B$  – коефіцієнт тертя.

Для сферичних частинок силу тертя визначають за законом Стокса:

$$B = 6\pi\eta r; \quad F_{\text{тер.}} = 6\pi\eta r U,$$

де  $\eta$  – в'язкість середовища;  $r$  – радіус частинки;  $U$  – швидкість руху частинки.

Таким чином, сила, яка діє на частинку під час руху дорівнює:

$$F = F_{\text{сед.}} - F_{\text{тер.}} = V(\rho - \rho_0)g - 6\pi\eta r U.$$

На початку руху частинки її швидкість дуже мала і вона рухається під дією сили  $F$  прискорено. Зі збільшенням швидкості виникає момент, коли  $F_{\text{сед.}} = F_{\text{тер.}}$  і рушійна сила  $F = 0$ . При цьому швидкість руху частинки залишається сталою:

$$V(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta rU, \quad U = \frac{V(c - c_0)g}{6\pi\zeta r}.$$

Для сферичної частинки  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ,

$$U = \frac{4\pi r^3 (c - c_0)g}{3 \cdot 6\pi\zeta r} = \frac{2r^2 (c - c_0)g}{9\zeta},$$

$$r = \sqrt{\frac{9\zeta U}{2(c - c_0)g}}, \quad \text{або} \quad r = K\sqrt{U}, \quad \text{де} \quad K = \sqrt{\frac{9\zeta}{2(c - c_0)g}}.$$

$K$  – стала величина для цієї дисперсної системи.

Отримане рівняння справедливе для суспензій з водним середовищем і розміром часток від  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  см, оскільки для таких часток час зростання швидкості осідання до сталого значення настільки малий, що не впливає на результати седиментаційного аналізу.

Рівняння для розрахунку радіуса часток отримано шляхом використання закону Стокса, що був виведений при дотриманні певних умов, яким не завжди відповідають реальні системи:

1. Частки суспензій, звичайно, мають різну форму, яка відрізняється від сферичної. У таких випадках певний радіус частки не є істинним і називається еквівалентним радіусом. Еквівалентний радіус – це радіус сферичної частки, яка осідає з тією ж швидкістю, що і частка неправильної форми.

2. Взаємодія між частками порушує процес осідання окремих часток, що не враховує закон Стокса. Щоб рівняння седиментації однієї частки були застосовні для всієї сукупності часток дисперсної системи має виконуватися умова незалежності руху кожної частки, що зазвичай досягається в розбавлених системах (можна знехтувати зміною швидкості руху часток за рахунок зіткнення). Через це седиментаційний аналіз слід проводити при невеликих концентраціях (не вище 1 – 2 %).

3. Наявність сковзання між частинкою, що осідає, і середовищем теж не враховує закон Стокса. Однією основною умовою відсутності сковзання між часткою і середовищем є повне змочування часток рідиною.

Здібність до седиментації виражають через константу седиментації:

$$S_{\text{сед}} = u / g,$$

або для сферичних часток:

$$S_{\text{сед}} = 2(\rho - \rho_0) r^2 / 9\eta.$$

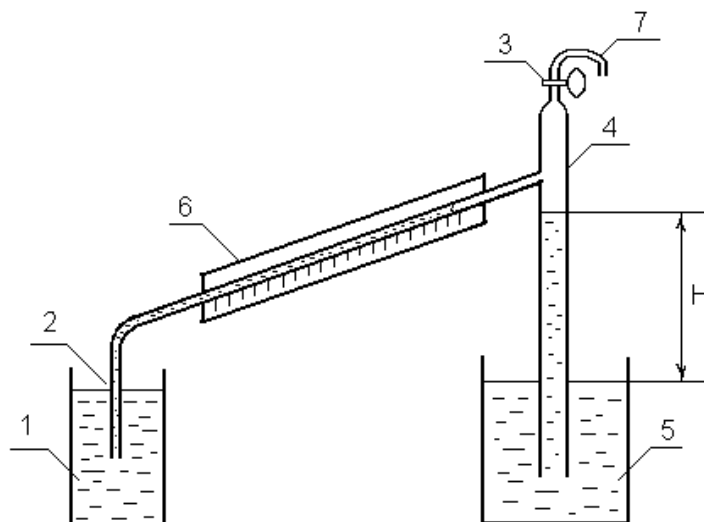
Із цього рівняння витікає, що константа седиментації залежить як від розмірів часток, так і від природи фаз. За одиницю вимірювання константи седиментації прийнято *сведберг* (Сб) =  $10^{-13}$  с.

Для аерозолей, суспензій, емульсій у слабов'язких середовищах  $S_{\text{сед}}$  має дуже велике значення, тому її зручно вимірювати в мегасведбергах, гігасведбергах або просто в секундах. Наприклад, для часток кварцу ( $\rho = 2,7$  г/см<sup>3</sup>) розміром  $10^{-3}$  см константа седиментації у воді дорівнює  $325 \text{ МСб} = 0,325 \text{ ГСб} = 3,25 \cdot 10^{-5}$  с.

**Седиментаційний аналіз дисперсності.** Незалежно від умов утворення і способів отримання дисперсних систем їх частки, звичайно, мають різні розміри. Кількісний дисперсійний аналіз полягає у розподілі речовини, що досліджується, на окремі фракції та встановленні вмісту часток визначеного розміру у відсотках. Існують різні методи визначення дисперсності, з яких самим простим і розповсюдженим є седиментаційний метод, що ґрунтується на визначенні швидкості осідання часток під дією сили тяжіння.

Експериментально седиментаційний аналіз здійснюється різними методами: піпеточний, метод седиментометра Вігнера, метод седиментометра Фігуровського (у сучасному варіанті з торзійними вагами). На сьогодні розроблена модель седиментометра з електронною системою реєстрації.

Седиментаційний аналіз суспензій можна виконувати об'ємним і ваговим методами. Об'ємний метод седиментаційного аналізу ґрунтується на визначенні швидкості осідання дисперсної фази за зміною гідростатичного тиску стовпа суспензії за допомогою прилада – седиментометра. Седиментометр побудований за принципом сполучених посудин (рис. 10 ).



*Рис. 10 – Схема седиментометра Вігнера*

Трубка 4 і склянка 5 заповнюються досліджуваною суспензією. Трубка 2 і склянка 1 – манометричною рідиною. Тиск над рідиною в обох трубках однаковий, а оскільки гідростатичний тиск – це добуток висоти стовпа рідини на її густину і прискорення сили тяжіння, можна записати:

$$H\rho g = h\rho_0 g, \text{ або } \frac{H}{h} = \frac{c}{c_0},$$

де  $H$  – висота стовпа суспензії в широкій трубці (4);  $h$  – рівень манометричної рідини у вузькій трубці (2);  $\rho_0$  – густина манометричної рідини (дисперсійного середовища);  $\rho$  – густина суспензії;  $g$  – прискорення сили тяжіння.

Після математичних перетворень отримаємо:

$$\frac{h-H}{h} = \frac{c-c_0}{c}, \quad h-H = \frac{h}{c}(c-c_0), \quad h-H = \frac{H}{\rho_0}(\rho-\rho_0).$$

Оскільки діаметр широкої трубки значно більший за діаметр вузької трубки, рівень суспензії в ній практично не змінюється, тобто величину  $H$  можна вважати сталою.

Різницю густин можна вважати пропорційною кількості завислої речовини, яка міститься в суспензії:

$$\rho - \rho_0 = C m, \text{ або } h - H = C' m,$$

де  $m$  – маса завислої речовини;  $C$  і  $C'$  – сталі.

Унаслідок осідання частинок густина суспензії протягом часу зменшується й одночасно зменшується  $h$  – рівень манометричної рідини. Якщо вимірювати зменшення рівня рідини у вузькій трубці, можна знайти кількість речовини, що осіла.

За одержаними даними будують криву осідання  $\Delta h = f(\tau)$ ,  $\Delta h = h_0 - h_\tau$ , де  $h_0$  – рівень манометричної рідини на початку відліку в трубці 2 ( $\tau = 0$ );  $h_\tau$  – рівень рідини на момент часу  $\tau$ .

Крива осідання – це графічна залежність кількості осаду чи величини, яка є пропорційною їй (у нашому випадку це  $\Delta h$ ) від величини часу осідання.

У монодисперсній системі (частинки одного розміру) швидкість осідання всіх частинок однакова, тому залежність  $\Delta h = f(\tau)$  виражається прямою лінією.

У бідисперсній системі (частинки двох розмірів) кожену з двох фракцій можна розглядати як окрему монодисперсну систему, осадження якої описується власною прямою (рис. 11).

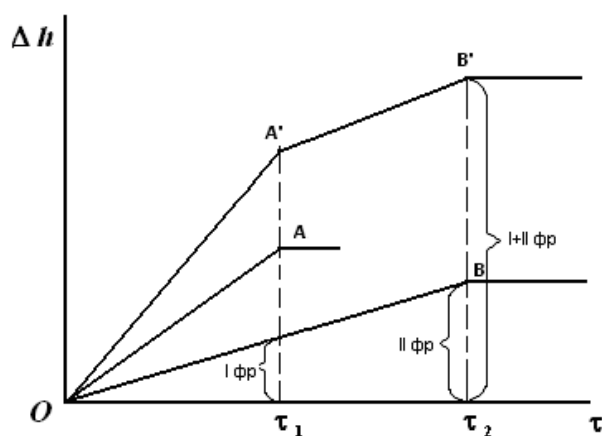


Рис. 11 – Крива осадження бідисперсної суспензії

Прямі OA й OB описують осадження фракцій I і II відповідно. Чим менше розмір частинок, тим менше кут нахилу прямої. Точці A відповідає час  $\tau_1$ , за який відбувається повне осідання менш дисперсної I фракції. Після точки A пряма буде йти паралельно осі абсцис (осідання більше не має, а маса осаду залишається незмінною). Точка B відповідає моменту повного осідання більш дисперсної II фракції. Оскільки, у бідисперсній суспензії обидві фракції будуть осідати одночасно, на графіку утвориться одна лопана лінія OA'B', яку одержують при доданні прямої OA до прямої OB. Кут нахилу прямої OA' дорівнює сумі кутів нахилу прямих OA і OB. Точка A' відповідає моменту часу  $\tau_1$ , за який відбувається повне осідання більш крупних частинок I фракції. Відрізок A'B' (паралельний OB) відповідає осадженню менш крупних частинок II

фракції. На момент часу  $\tau_2$ , що відповідає точці В', відбувається повне осідання II фракції, після чого пряма буде йти паралельно осі абсцис.

За основу седиментаційного аналізу полідисперсних систем прийнято уявлення про те, що системи складаються з декількох фракцій, які можна вважати за окремі монодисперсні системи. Чим більше буде фракцій, тим більше буде зламів на кривій осідання. У реальних полідисперсних системах графік має вигляд плавної кривої (рис. 12).

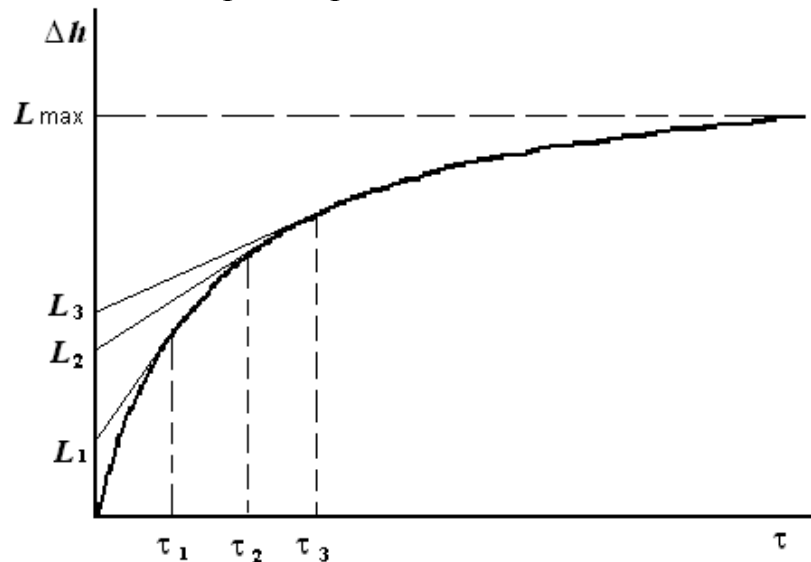


Рис. 12 – Крива осідання полідисперсної системи

За кривою осідання можна розрахувати вміст кожної окремої фракції у відсотках. Для цього на кривій (рис. 12) вибирають 7–10 точок (у місцях, де кривизна змінюється найбільш різко) і проводять дотичні до них (графічний метод за допомогою дзеркала). Дотичні продовжують до перетину з віссю ординат і отримують точки  $L_1, L_2, L_3, \dots, L_{\max}$ .

Точка  $L_{\max}$  відповідає повному осіданню найдрібнішої фракції, тобто повному осіданню суспензії. Величина відрізка  $OL_1$  є пропорційною масі фракції частинок, які осіли за час  $\tau_1$  (і т. і.).

Відсотковий вміст окремої фракції ( $Q$ , %) розраховують за рівнянням:

$$Q_n = \frac{OL_{n+1} - OL_n}{OL_{\max}} \cdot 100\%, \text{ або } Q_n = \frac{L_{n+1} - L_n}{L_{\max}} \cdot 100\%,$$

де  $Q_n$  – вміст фракції з радіусами  $r \geq r_n$  у відсотках.

Швидкість осідання  $U$  розраховують за рівнянням:

$$U = \frac{H}{\Phi},$$

де  $H$  – висота стовпа суспензії (рис. 10).

Відповідно одержуємо:

$$U_1 = \frac{H}{\Phi_1}; U_2 = \frac{H}{\Phi_2};$$

$$r_1 = K\sqrt{U_1}; r_2 = K\sqrt{U_2}$$

Оскільки кожна фракція містить частинки різних розмірів, знаходять значення середнього радіуса частинок кожної фракції:

$$r_{\text{сер.}} = \frac{r_{n+1} + r_n}{2},$$

де  $r_{n+1}, r_n$  – радіуси, які відповідають двом сусіднім точкам на кривій осідання.

На основі результатів аналізу будують криві розподілу частинок за розмірами, які дозволяють визначити вміст фракції (рис. 13).

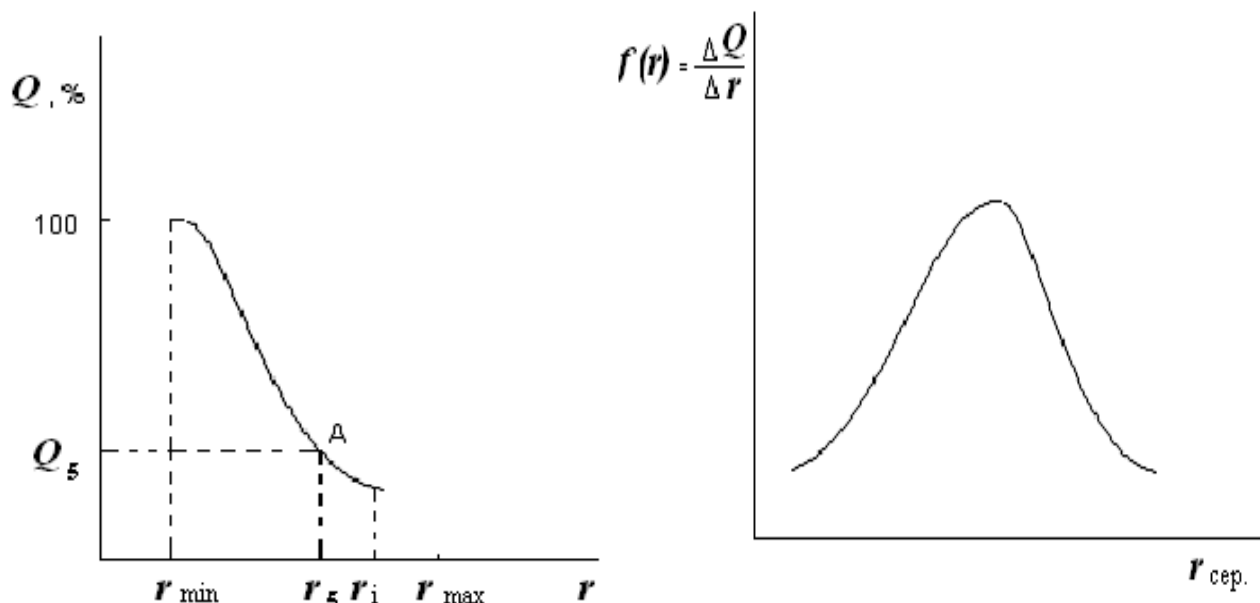


Рис. 13 – Інтегральна (а) й диференційна (б) криві розподілу частинок полідисперсної системи за радіусами

Інтегральна крива розподілу показує вміст фракції у відсотках від будь-якого даного розміру до максимального розміру частинок у системі. Так, точка А (рис. 6 а) вказує, що в системі вміст фракції з розміром частинок від  $r_5$  до  $r_{\text{max}}$  становить  $Q_5\%$ .

Більш наочне уявлення про розподіл частинок за розмірами дає диференційна крива розподілу (рис. 6 б). Вона уявляє собою залежність маси частинок (у відсотках від усієї маси речовини), радіус яких лежить в інтервалі  $r_{n+1} - r_n$  від радіуса:

$$\frac{\Delta Q}{r_{n+1} - r_n} = \frac{\Delta Q}{\Delta r}.$$

Для цієї фракції  $\frac{\Delta Q}{\Delta r} = f(r)$  – функція розподілу, яку відкладають на осі ординат;  $r_{\text{сер.}}$  – середній радіус частинок фракції. Розташування максимуму на кривій вказує радіус частинок, які в певній суспензії містяться в максимальній кількості. Чим менше відрізняється  $r_{\text{min}}$  від  $r_{\text{max}}$  і чим вище максимум на диференціальній кривій розподілу, тим ближче суспензія до монодисперсної.

### 3.6 Оптичні властивості дисперсних систем

Особливі оптичні властивості дисперсних систем обумовлені їх головними ознаками: дисперсністю і гетерогенністю. Дисперсні системи неоднорідні за



фазовим складом, тому для них характерна й оптична неоднорідність. На оптичні властивості дисперсних систем значною мірою впливають структура, розмір і форма часток. Коли світло, яке представляє собою електромагнітні коливання, падає на дисперсну систему, то можливо:

- віддзеркалення, яке описується законами геометричної оптики;
- переломлення світла частинками дисперсної фази;
- пропускання, яке супроводжується частковим поглинанням і розсіюванням.

Із курсу фізики відомо, що тіло, яке повністю поглинає падаюче на нього біле світло, виглядає чорним, віддзеркалюючи все світло – білим, а яке пропускає всі промені, які проходять через нього, – прозорим. Забарвлення того чи іншого тіла пов'язане з вибірконим поглинанням світла з відповідною довжиною хвилі, у результаті чого частина білого сонячного світла, яка залишилась не поглиненою, некомпенсована і наші очі сприймають її як колір тіла.

Абсорбція, або поглинання світла, в об'ємі є характерним як для істинних, так і для колоїдних розчинів і підпорядковується закону Ламберта-Бугера-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}$$

де  $I_0$  та  $I$  – інтенсивності світла, що падає на розчин і яке пройшло через розчин відповідно;  $\epsilon$  – коефіцієнт молярного поглинання світла;  $l$  – товщина шару розчину, що поглинає світло.

Логарифмуючи це рівняння, маємо:

$$\lg(I_0 / I) = \epsilon c l = D.$$

Ліву частину цього рівняння називають оптичною густиною розчину  $D$ . Закон Ламберта-Бугера-Бера, який виведено для гомогенних систем, неодноразово намагалися застосувати до колоїдних розчинів. Досвід показав, що для золь високої дисперсності він у повному обсязі виконується, якщо шар рідини не дуже товстий, а концентрація розчину не дуже велика.

**Розсіювання світла.** У мікронеоднорідному дисперсійному середовищі за рахунок розсіювання світла виникає явище опалесценції. Термін «опалесценція» має походження від слова *opalus* – латинська назва мінералу опала, який має молочно-блакитний або жовто-білий колір. За рахунок розсіювання світла маленькими частинками в дисперсній системі спостерігається світловий конус – конус Тіндаля. Це явище характерне саме для колоїдних розчинів. Але найбільш інтенсивне світлорозсіювання проходить в умовах, коли промінь світла проходить через дисперсну систему, частки якої мають розміри, менші довжини хвилі падаючого світла і віддалені одна від одної на відстані, які значно перевищують довжину хвилі. Якщо довжина світлової хвилі набагато менша діаметру частки, проходить віддзеркалення світла, яке проявляється в мутності й помітне візуально.

Для сферичних дисперсних часток, що не проводять електричного струму, мають розміри, близькі до довжини падаючої на них електромагнітної хвилі, розташованих на великій відстані одна від одної та незабарвлених, Релей вивів рівняння, яке зв'язує інтенсивність падаючого на систему світла  $I_0$  з інтенсивністю світла, що розсіюється одиницею об'єму розчину,  $I_p$ :

$$I_p = I_0 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4},$$

де  $n_1$ ,  $n_0$  – показники заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно;  $V$  – об’єм однієї частки;  $\lambda$  – довжина світлової хвилі;  $\nu$  – чисельна концентрація.

Це рівняння, яке дістало назву рівняння Релея, справедливе для частинок дисперсії, розмір яких не перевищує 0,1 довжини світлової хвилі, тобто для частинок не більше 40–70 нм. Діапазон довжин світлових хвиль, які ми можемо бачити оком, перебуває в межах від 400 нм для фіолетового кольору до 700 нм. Розміри частинок колоїдних золь становлять, як ми вже знаємо, 1–100 нм, тобто вони відповідають вищезазначеним умовам. Для частинок більшого розміру закон Релея в такому вигляді вже недійсний, оскільки інтенсивність розсіяного світла буде залежати від довжини хвилі не в четвертій, а в меншій степені. Коли розмір частинок стає дуже великим, вони не розсіюють світло, а тільки віддзеркалюють.

Згідно з законом Релея до розсіювання світла призводить різниця показників заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища, що спричиняє помутніння колоїдних систем або опалесценцію. При цьому змінюються також і забарвлення золь. Чим більша різниця показників заломлення, тим чіткіше буде проявлятися опалесценція. Як видно з рівняння Релея, інтенсивність розсіяного світла обернено пропорційна  $\lambda^4$ . Це означає, що при проходженні променя білого світла переважно будуть розсіюватись короткі хвилі – синя й фіолетова частина спектра. Тому в результаті світлорозсіювання блакитно-фіолетова частина спектра розсіюється набагато більше, ніж червона і звідси блакитнуватий відтінок безкольорових золь сірки, каніфолі, хлориду срібла при спостереганні збоку. Якщо через колоїдну систему пропускати біле світло, а воно є спектром кольорів від червоного до фіолетового (веселка), то крізь неї буде більше проходити червоного світла, ніж інших кольорів. За допомогою такої цікавої закономірності можна пояснити низку природних явищ, таких як колір блакитного неба, морських хвиль, недоброякісного молока, а також, червоний колір сонця, яке вранці сходить, а ввечері заходить за горизонт та інші оптичні явища. Колір блакитного неба пояснюється існуванням великих флуктуацій густини повітря, на яких, як на колоїдних частинках, розсіюються найсильніше блакитне та фіолетове світло. У випадку морських хвиль розсіювання відбувається від поверхні води, в якій багато різних домішок, особливо після шторму. Унаслідок цього на морі можна інколи спостерігати цілий спектр блакитних кольорів, особливо вранці або під вечір, коли промені сонця скочують по поверхні моря. Блакитний колір молока пояснюється присутністю в цій колоїдній системі краплинок жиру, які розсіюють світло. Якщо молоко погане, то воно вже не буде розсіювати світло. Це явище часто використовуються для експресної оцінки якості молока. Червоний колір сонця над горизонтом (рис. 14) зумовлений тим, що в цьому випадку ми бачимо світло, яке проходить через велику товщу повітря. При цьому найсильніше розсіюються короткі хвилі, а довгі легше проходять через товщу повітря.

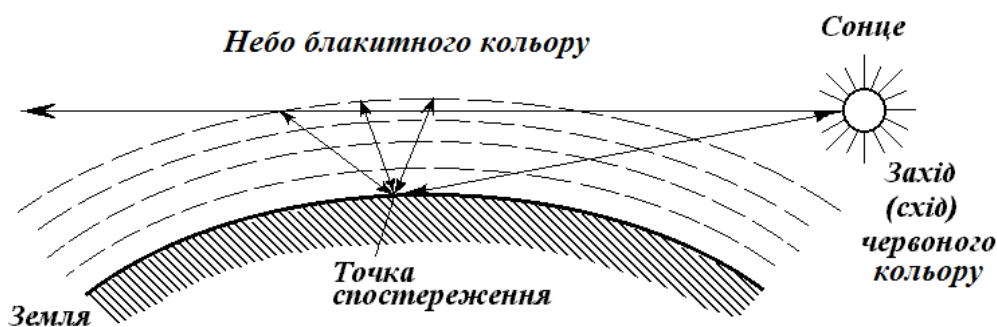


Рис. 14. Схема пояснення забарвлення атмосфери

Цей ефект буде тим сильнішим, чим більше частинок пилу буде в повітрі. Тому є така прикмета, що чим червоніше сонце на заході, тим більша ймовірність вітряної погоди на завтрашній день. На залежності світлорозсіювання від довжини світлової хвилі засновано також використання для світломаскування блакитно-фіолетового світла, а для сигналізації – червоного (наприклад, маяк на морі). Лампи блакитного світла застосовують, коли хочуть, щоб вони залишились непомітними з літаків, оскільки сині промені при проходженні через досить товстий шар повітря, особливо, якщо в ньому містяться частки пилу або туману, повністю розсіюються. Навпаки, коли хочуть, щоб світло не розсіювалось і було помітним в тумані, застосовують ліхтарі, які світяться червоним світлом (як і заборонене світло світлофора).

## ТЕМА 4. ПРИРОДНІ ВОДИ ЯК БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

### 4.1 Неорганічні й органічні домішки природних вод

Абсолютно чистої води в природі не існує. У процесі свого природного колообігу вода стикається з великою кількістю різних мінералів, органічних сполук і газів. У силу цього природні води є складними розчинами різних речовин. Відповідно, під хімічним складом природних вод мається на увазі весь набір розчинених газів, мінеральних солей і органічних сполук. Формування складу природної води відбувається в результаті її взаємодії з навколишнім середовищем. При цьому розчиненню гірських і осадових порід сприяють хімічні реакції гідролізу, окислення-відновлення, вилугування, іонного обміну і т. д.

Таким чином, природні води – це складні багатокомпонентні системи, що містять розчинені речовини в іонному або молекулярному вигляді, неорганічні й органічні – у формі колоїдів, суспензій і емульсій.

Хімічні компоненти природних вод умовно поділяють на 5 груп:

1. Головні іони:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ .

Зміст головних іонів у прісних водах складає 90–95 % від загального солевмісту. Вони надходять у природну воду з гірських порід, мінералів, ґрунту, а також у результаті виробничої діяльності людини.

Джерело надходження іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  у воду – розчинення вапняків, доломітів, гіпсу, складних алюмосилікатів. Підвищений вміст цих іонів у воді з санітарно-гігієнічної точки зору не становить небезпеку для людини, але він

призводить до збільшення твердості води. Джерело надходження іонів  $\text{HCO}_3^-$  – розчинення карбонатних порід вугільної кислоти; іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  – розчинення гіпсових порід, окислення сульфідів сірки й органічних сірковмісних сполук. Зміст сульфат-іонів лімітується, оскільки при концентрації більше 500 мг/л у людини відбувається розлад шлунково-кишкового тракту; у виробничих умовах підвищений вміст іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  призводить до корозії бетону. Джерело надходження іонів  $\text{Cl}^-$  – розчинення порід, що містять хлориди, вулканічних викидів, побутових стічних вод і стоків промислових виробництв. Хлорид-іони за загальним вмістом посідають перше місце серед аніонів. При концентрації більше 300 мг/л у води з'являється солонуватий смак; у виробничих умовах це призводить до корозії заліза. Зазвичай іонна сила прісних поверхневих вод не перевищує 0,01.

## 2. Розчинені гази: $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{N}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CH}_4$ та ін.

Вміст *кисню* в поверхневих водоймах визначається надходженням його з повітря і залежить від пори року, глибини водоймища, умов аерації, життєдіяльності водних макро- і мікроорганізмів. Зниження концентрації кисню – це результат появи у водоймі органічних сполук.

*Оксид Карбону (IV)*, розчиняючись у воді, залишається в розчиненому стані, частково вступає з водою у взаємодію з утворенням вугільної кислоти. Розрахунок вмісту вільної карбонатної кислоти ведеться на  $\text{CO}_{2\text{вільна}}$ . Концентрація вільної вугільної кислоти в поверхневих водах визначається парціальним тиском  $\text{CO}_2$  в атмосфері.

*Сірководень* – токсична речовина, яка утворюється при розчиненні сульфідних мінералів вугільної кислоти і при біохімічному розкладанні сірковмісних органічних сполук за відсутності кисню (анаеробні умови протікання процесів у донних відкладеннях).

## 3. Біогенні речовини.

Біогенні речовини – це сполуки, які необхідні для життєдіяльності водних організмів і які утворюються ними в процесі обміну речовин. Головним чином, це сполуки N і P, а також Si, які знаходяться у воді у вигляді колоїдних або істинно розчинених форм силікатної та полісилікатної кислот.

4. Мікроелементи – елементи, вміст яких у воді становить менше 1 мг/дм<sup>3</sup>. У цю групу входять усі метали, крім головних іонів і заліза; аніони:  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  та ін.

## 5. Органічні речовини.

Розчинені органічні речовини (РОР) – гумусові сполуки, що утворюються при розкладанні рослинних залишків минулих років, і домішки стічних вод (органічні кислоти, спирти, альдегіди, феноли, кетони, складні ефіри, ароматичні сполуки і т. д.). Кількість органічних речовин у воді обумовлює окислюваність води, тобто кількість кисню, який витрачається на руйнування домішок сильними окислювачами –  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Токсичні забруднюючі речовини: важкі метали, нафтапродукти, хлорорганічні сполуки, феноли, синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР).

## **4.2 Класифікація природних вод і їхніх домішок**

Залежно від своєї природи домішки води поділяють на органічні (домішки рослинного і тваринного походження), мінеральні (кварцовий пісок, глина, мінеральні кислоти, луки та їх солі, мінеральні масла і т. д.), біологічні та бактеріальні.

Залежно від дисперсності домішки ділять на 3 групи:

- речовини, що повністю розчиняються у воді (молекулярні та іонні сполуки) і звичайними видами фільтрів не затримуються;
- домішки, що утворюють з водою колоїдні системи. Ці частинки можна побачити тільки під електронним мікроскопом. Вони проходять через пісчаний і паперовий фільтри, затримуються мембранами із колодія;
- домішки, що утворюють із водою суспензії (частинки піску, глини, органічні матеріали). Вони здатні осідати при тривалому відстоюванні, затримуються паперовим фільтром.

### **Класифікація природних вод**

Існує кілька способів розподілу природних вод на групи. В їх основу покладено різні принципи залежно від мети, яка при цьому ставиться: за походженням, за кількістю і характером домішок, за принципом використання і т. д. Класифікації природних вод за хімічним складом ґрунтуються на найрізноманітніших ознаках: мінералізації, концентрації переважаючого компонента або їхніх груп, співвідношенні між концентраціями різних іонів, наявності підвищених концентрацій специфічних компонентів газового ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  тощо) або мінерального (F, Ra й ін.) складу.

Найбільш поширеними є класифікації О. О. Алекіна, С. О. Щукарева, Л. А. Кульського, О. І. Перельмана, В. К. Хільчевського тощо.

Розглянемо деякі з них.

### **I. Класифікація природних вод за походженням**

За походженням води поділяють на:

- атмосферні (сніг, дощ);
- підземні (ґрунтові, артезіанські, джерельні, колодязні);
- поверхневі (океани, моря, озера тощо).

Атмосферні води є найменш мінералізованими. Вони містять розчинені гази:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , а також мінеральні й органічні речовини, поглинені з повітря із загальним вмістом приблизно  $50 \text{ мг/дм}^3$ . Поверхневі води містять різні розчинені речовини:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . У підземних водах більш висока концентрація солей, можуть міститися  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , міститься більше Fe і Mn.

Для поверхневих вод найбільш часто застосовується класифікація О. А. Алекіна, що поєднує принцип поділу хімічного складу води за переважаючими іонами з поділом за кількісним співвідношенням між ними.

### **II. Класифікація природних вод за характером і кількістю домішок**

#### **1. За величиною мінералізації ( $\text{г/дм}^3$ )**

Виділяють декілька класифікацій природних вод за мінералізацією. Під мінералізацією води розуміють сумарну концентрацію аніонів, катіонів і

недисоційованих розчинних у воді неорганічних речовин у г/дм<sup>3</sup> [11]. За мінералізацією води ділять на 4 види:

<i>Найменування вод</i>	<i>Вміст солей (г/дм<sup>3</sup>)</i>
прісні	менше 1
солонуваті	1–10
солоні	10–50
розсоли	більше 50

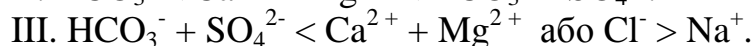
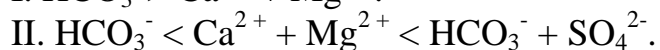
**2. За переважним змістом того чи іншого аніону природні води поділяють на три класи:**

1) гідрокарбонатний, або карбонатний (С) – більшість маломінералізованих вод річок, озер, водосховищ і деякі підземні води;

2) сульфатний (S) – проміжні між гідрокарбонатними і хлоридними водами, генетично пов'язані з різними осадовими породами;

3) хлоридний (Cl) – високомінералізовані води океану, морів, солоних озер, підземні води закритих структур і т. д.

Кожен клас за переважаючим катіоном розділяють на три групи: кальцієву, магнієву та натрієву. Кожна група в свою чергу поділяється на чотири типи вод, що визначаються співвідношенням між вмістом іонів у відсотках у перерахунку на кількість речовини еквівалента:



Води I типу утворюються в процесі хімічного вилуговування вивержених порід або при обмінних процесах іонів кальцію та магнію на іони натрію і є маломінералізованими. Води II типу змішані, до них належать води більшості озер, річок і підземні води з малою та помірною мінералізацією. Води III типу метаморфізовані, включають частину сільномінералізованих природних вод або вод, що зазнали катіонного обміну іонів натрію на іони кальцію і магнію. До цього типу належать води морів, океанів, морських лиманів, реліктових водойм. До IV типу належать кислі води – болотні, шахтні, вулканічні або води, які сильно забруднені промисловими стоками.

За цією класифікацією склад води можна охарактеризувати формулою:

$C_{II}^{Ca}$  – вода гідрокарбонатного класу, групи кальцію, тип II.

### **III. Класифікація природних вод за твердістю**

Поняття твердості води переважно визначають вмістом катіонів кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ) і магнію ( $\text{Mg}^{2+}$ ), хоча всі двовалентні катіони тією чи іншою мірою впливають на твердість води. Оскільки їх «внесок» у твердість мізерний, Стандарт подає таке поняття: твердістю води називається сукупність властивостей, зумовлених концентрацією в ній лужно-земельних елементів, переважно іонів кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ) і магнію ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

У природних умовах солі кальцію та магнію знаходять у воді внаслідок взаємодії розчиненого в ній оксиду карбону (IV) з карбонатними мінералами

(доломітами, вапняками) і вивітрювання та розчинення гірських порід. Джерелом іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  є також стічні води; поверхневий стік з сільськогосподарських угідь, які обробляли мінеральними добривами, що містять кальцій; мікробіологічні процеси, які відбуваються в ґрунтах, донних відкладеннях.

Твердість води – один з найважливіших її показників. Використання твердої води може сприяти протіканню небажаних процесів, які пов'язані з утворенням на поверхні споруд і технологічної апаратури парових котлів, систем водяного охолодження, трубопроводів щільних осадів, які зменшують теплообмін, забивають трубоводи. Наявність осадів, перегрів систем, тріщини – все це може призвести до корозії металів інженерних споруд. Тому одним з найважливіших етапів водопідготовки є пом'якшення води, тобто видалення із неї тих продуктів, які обумовлюють твердість.

Розрізняють карбонатну, некарбонатну, кальцієву, магнієву та загальну твердість.

**Карбонатна твердість ( $T_K$ )** зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  і магнію  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Її ще називають тимчасовою, тому що карбонатної твердості води можна позбутися кип'ятінням.

**Некарбонатна твердість ( $T_{HK}$ )** зумовлена наявністю кальцієвих і магнієвих солей сильних кислот ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ). Її ще називають постійною твердістю.

**Кальцієва твердість ( $T_{Ca}$ )** зумовлена наявністю солей кальцію.

**Магнієва твердість ( $T_{Mg}$ )** зумовлена наявністю солей магнію.

**Загальна твердість ( $T_{заг}$ )** – це сума кальцієвої та магнієвої твердості:

$$T_{заг} = T_{Ca} + T_{Mg}, \quad \text{або} \quad T_{заг} = T_K + T_{HK}.$$

Кількісно твердість води визначають сумою молярних концентрацій еквівалентів іонів кальцію та магнію. Одиниця вимірювання твердості води – мілімоль на літр (ммоль/л):

$$T = \left[ \frac{n\left(\frac{1}{z} \cdot \text{Ca}^{2+}\right)}{V(\text{H}_2\text{O})} + \frac{n\left(\frac{1}{z} \cdot \text{Mg}^{2+}\right)}{V(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 10^3 (\text{ммоль/л}), \quad T = \frac{n\left(\frac{1}{z} \cdot X\right)}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 10^3 = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 10^3 (\text{ммоль/л}),$$

де  $n\left(\frac{1}{z} \cdot X\right)$  – кількість речовини еквівалента іонів кальцію або магнію (або їх солей), моль;

$m(X)$  – маса іонів кальцію або магнію (або їх солей), г;

$M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right)$  – молярна маса еквівалента іонів кальцію або магнію (або їх солей), г/моль;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм води, л.

Для пом'якшення води використовують різні методи, основними з яких є термічний, реагентний та іонообмінний.

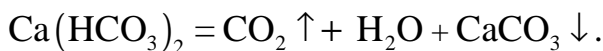
**Термічне пом'якшення** засноване на нагріванні води, її дистиляції або виморожуванні.

**Реагентне пом'якшення** води об'єднує методи, суть яких полягає в зв'язуванні іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  реагентами в нерозчинні речовини, що легко видаляються з води.

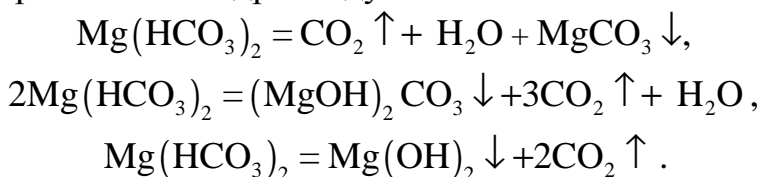
**Іонний обмін** заснований на фільтруванні води крізь спеціальні матеріали (іоніти), які обмінюють іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{H}^+$ , що входять до їх складу, на іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , які містяться у воді.

### Термічний метод пом'якшення води

При нагріванні води розчинена в ній вільна рівноважна карбонатна кислота видаляється, що призводить до зміщення рівноваги в бік утворення карбонатів:



Щодо гідрокарбонату магнію, то спочатку утворюється досить добре розчинний карбонат, який при тривалому кип'ятінні гідролізується з утворенням малорозчинного гідроксиду магнію:



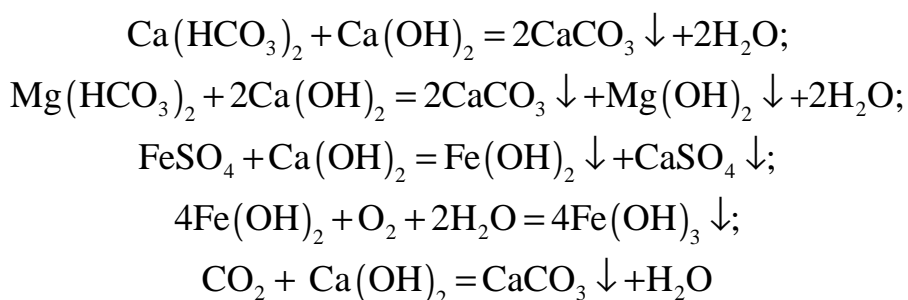
При кип'ятінні твердість води зменшується на величину карбонатної твердості, тому її називають тимчасовою.

### Реагентний метод пом'якшення води

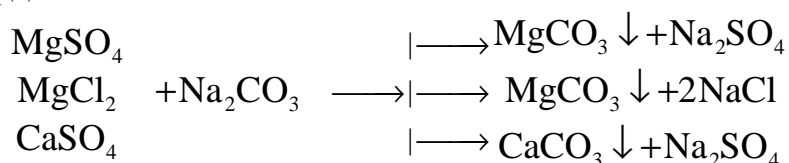
За тим, який реагент використовують для пом'якшення води розрізняють такі способи: вапняний (гашене вапно), содовий (кальцинована сода), натронний (гідроксид натрію) і фосфатний (тринатрійфосфат). Найбільш економно застосовувати комбінований засіб, бо він забезпечує усунення тимчасової та постійної твердості, а також зв'язування  $\text{CO}_2$ , видалення іонів заліза, коагулювання органічних й інших домішок. Одним з таких способів є вапняно-содовий в поєднанні з фосфатним.

Процес пом'якшення ґрунтується на таких реакціях:

1. Обробка води гашеним вапном для усунення карбонатної (тимчасової) твердості, видалення іонів заліза і зв'язування  $\text{CO}_2$ :

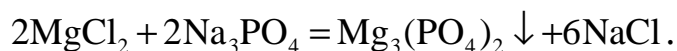
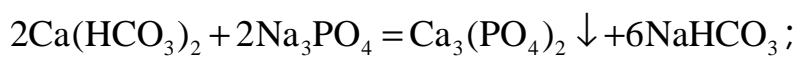


2. Обробка води кальцинованою содою для усунення некарбонатної (постійної) твердості:



3. Обробка води тринатрійфосфатом для більш повного осідання катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  (розчинність фосфатів кальцію і магнію мізерно мала, що забезпечує високу ефективність фосфатного методу):





Існує безліч типів класифікацій води за її твердістю.

Твердість води, мг-екв/л	[12]	[13]
Дуже м'яка	0–1,5	0–1,5
М'яка	1,5–4	1,6–3
Середньої твердості	4–8	3–6
Тверда	8–12	6–9
Дуже тверда	>12	9–12

#### IV. За газовим складом і специфічними елементами розрізняють води:

Вуглекислі; сульфідні (сірководневі); азотні; бромисті; йодисті; кремнієві, радонові тощо.

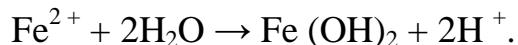
#### V. Класифікація за кислотно-основними властивостями

Активна реакція води ( $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ ) – один із найважливіших показників, що визначає характер протікання хімічних і біохімічних процесів у природних водах та очисних спорудах. Від значення pH залежить розвиток та життєдіяльність водних організмів, форма існування у воді цілої низки хімічних сполук, корозійна активність води відносно металів та бетону тощо. Водневий показник води важливий при проведенні низки процесів її обробки, таких як коагулювання, реагентне пом'якшення, знезалізнення, виділення сполук Сіліцію, Марганцю тощо, при виконанні деяких видів хімічного аналізу.

Вміст іонів Гідрогену (точніше катіонів гідроксонію) у природних водах визначається, як правило, кількісним співвідношенням концентрацій вугільної кислоти та її іонів:



Для поверхневих вод, що містять невеликі кількості оксиду Карбону (IV), характерна лужна реакція. Зміни pH тісно пов'язані з процесами фотосинтезу (через споживання  $\text{CO}_2$  водною рослинністю). Джерелом іонів водню є також гумусові кислоти, присутні в ґрунтах. Гідроліз солей важких металів відіграє роль у тих випадках, коли у воду потрапляють значні кількості сульфатів заліза, алюмінію, міді й інших металів:



Значення pH у річкових водах, звичайно, змінюється в межах 6,5–8,5; в атмосферних опадах 4,6–6,1; у болотах 5,5–6,0; у морських водах 7,9–8,3. При цьому концентрація іонів Гідрогену схильна до сезонних коливань. Взимку величина pH для більшості річкових вод складає 6,8–7,4, влітку 7,4–8,2.

#### За значенням pH води поділяють на [10]:

- сильно кислі води –  $\text{pH} < 3$  – результат гідролізу солей важких металів (шахтні і рудні води);
- кислі води –  $\text{pH} = 3\text{--}5$  – надходження у воду вугільної кислоти, фульвокислот та інших органічних кислот у результаті розкладання органічних речовин;
- слабокислі води –  $\text{pH} = 5\text{--}6,5$  – присутність гумусових кислот у ґрунті й болотних водах (води лісової зони);

- нейтральні води –  $\text{pH} = 6,5\text{--}7,5$  – наявність у водах  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ;
- слаболужні води –  $\text{pH} = 7,5\text{--}8,5$  – те саме;
- лужні води –  $\text{pH} = 8,5\text{--}9,5$  – присутність  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{NaHCO}_3$ ;
- сильно лужні води –  $\text{pH} > 9,5$  – те саме.

### **Окислювально-відновний потенціал ( $E_h$ ) – Red-Ох-потенціал**

Величина  $\text{pH}$  пов'язана з окисно-відновним потенціалом ( $E_h$ ) – Red-Ох-потенціалом, який є мірою хімічної активності елементів або їхніх сполук в оборотних хімічних процесах, пов'язаних зі зміною заряду іонів у розчині.

Значення окисно-відновних потенціалів виражаються у вольтах (мілівольтах). Окислювально-відновний потенціал будь-якої оборотної системи визначається за формулою:

$$E_h = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

де  $E_h$  – окисно-відновний потенціал середовища;

$E_0$  – нормальний окисно-відновний потенціал, при якому  $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ ;

$[\text{Ox}]$ ,  $[\text{Red}]$  – молярні концентрації окисненої та відновленої форм, відповідно;

$n$  – число електронів, що беруть участь у процесі.

У природній воді значення  $E_h$  коливаються від  $-400$  до  $+700$  мВ,  $E_h$  визначається всією сукупністю окисних і відновних процесів у воді і в умовах рівноваги характеризує середовище відразу щодо всіх елементів, що мають змінну валентність. Вивчення редокс-потенціалу дозволяє виявити природні середовища, в яких можливе існування хімічних елементів із перемінною валентністю у визначеній формі, а також виділити умови, при яких можлива міграція металів. Розрізняють декілька основних типів геохімічних обстановок у природних водах:

- окислювальну, що характеризується значеннями  $E_h > +(100\text{--}150)$  мВ, присутністю вільного кисню, а також цілої низки елементів у вищій формі своєї валентності ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Sr}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ );
- перехідну окисно-відновну, обумовлену значеннями  $E_h +(100\text{--}0)$  мВ, хитливим геохімічним режимом і перемінним вмістом сірководню і кисню. У цих умовах протікає як слабе окислювання, так і слабе відновлення цілої низки металів;
- відновну, що характеризується значеннями  $E_h < 0$ . У підземних водах присутні метали низьких ступенів валентності ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ), а також сірководень.

Величина Red-Ох потенціалу води ( $E_h$ ) і значення  $\text{pH}$  взаємозалежні.

### **Кислотність**

Кислотністю називають вміст у воді речовин, що вступають у реакцію з гідроксид іонами. Витрата гідроксиду відбиває загальну кислотність води. У звичайних природних водах кислотність у більшості випадків залежить тільки від вмісту вільного діоксиду вуглецю. Природну частину кислотності створюють також гумінові й інші слабкі органічні кислоти і катіони слабких основ (іони амонію, заліза, алюмінію, органічних основ). У цих випадках  $\text{pH}$  води не буває нижче 4,5.

У забруднених водоймах може міститися велика кількість сильних кислот або їх солей за рахунок скидання промислових стічних вод. У цих випадках  $\text{pH}$

може бути нижче 4,5. Частина загальної кислотності, що знижує рН до величин < 4,5, називається вільною.

#### **VI. За принципом використання води ділять на:**

а) питні; б) господарські; в) технічні; г) лікувальні; д) стічні тощо.

### **4.3 Основні показники якості води**

• **Температура** – важливий чинник, що впливає на фізичні, хімічні, біохімічні й біологічні процеси, які відбуваються у воді, а також швидкість і глибину процесів очищення і знезаражування води. Від температури води значною мірою залежать кисневий режим, інтенсивність окисно-відновних процесів, активність мікрофлори тощо. Оптимальна температура води для питних цілей знаходиться в межах 7–11 °С, гранично-припустима – 35 °С.

• **Вміст грубодисперсних домішок** (пісок, глина, мул, планктон) – це домішки, що зумовлюють каламутність води. Грубодисперсні домішки визначають гравіметричним методом після їх видалення шляхом фільтрування крізь фільтр "синя стрічка" (переважно для проб із прозорістю, меншою за 10 см), згідно з ГОСТ 18164-72.

• **Кольоровість**, яка зумовлена, головним чином, розчиненими гуміновими речовинами та сполуками заліза. Вимірюється в градусах за стандартною дихроматно-кобальтовою шкалою згідно з ГОСТ 3351-74.

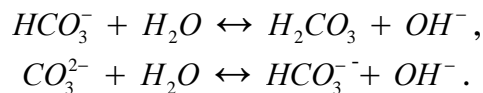
• **Смак і запах**. Смак і запах залежать від вмісту і складу розчинених неорганічних і органічних речовин. Якісна вода не мусить мати запаху. Запахи можуть бути природного (болотистий, торф'яний, рибний) і штучного (хлорний, залізистий) походження. Запахи води тісно пов'язані зі смаком. Розрізняють чотири основні смаки: солоний, гіркий, кислий, солодкий. Усі інші смакові відчуття називаються присмаками (хлорний, рибний, металевий тощо). Кількісну оцінку запаху, смаку і присмаку води проводять за п'ятибальною шкалою, згідно з ГОСТ 3351-74.

• **Водневий показник (рН)** – один з найважливіших показників якості вод. Величина концентрації іонів водню має велике значення для хімічних і біологічних процесів, що відбуваються в природних водах. Від величини рН залежить розвиток і життєдіяльність водних рослин, стійкість різних форм міграції елементів, агресивна дія води на метали й бетон. рН води також впливає на процеси перетворення різних форм біогенних елементів, змінює токсичність забруднюючих речовин. Більшість природних незабруднених вод має рН 6,5–9. Величину рН визначають потенціометричним методом за допомогою рН-метра.

• **Окисність** – це величина, що характеризує вміст у воді органічних і мінеральних речовин, що за певних умов окисляються. Виражається цей параметр у міліграмах кисню, який витрачено на окиснення речовин, що містяться в 1 л води. У практиці водоочищення для природних малозабруднених вод визначають **перманганатну** окисність, а в більш забруднених водах – **дихроматну** окисність, яка має також назву ХСК – "хімічне споживання кисню".

• **Біохімічне споживання кисню (БСК)** – кількість кисню в міліграмах, що потрібна для окиснення (розкладання) органічних речовин, які містяться в 1 л води, в аеробних умовах, без доступу повітря і світла, при 20 °С, за певний проміжок часу в результаті перебігу у воді біохімічних процесів окислення. Одиниця вимірювання БСК – мг О<sub>2</sub>/л. Для джерел централізованого господарсько-питного водопостачання, згідно з ДСТУ 17.1.3.03-77, повне БСК не має перевищувати 3 мг О<sub>2</sub>/л, для водойм культурно-побутового використання – 6 мг О<sub>2</sub>/л.

• **Лужність** характеризує спроможність деяких компонентів природних або очищених вод зв'язувати еквівалентну кількість сильних кислот. Лужність обумовлена наявністю у воді гідроксид-іонів, аніонів слабких кислот (карбонатів, гідрокарбонатів, силікатів, боратів, сульфітів, гідросульфітів, сульфідів, гідросульфідів, аніонів гумінових кислот, фосфатів) – їхня сума називається загальною лужністю. Лужність більшості природних вод визначається тільки аніонами вугільної кислоти, більшою мірою гідрокарбонатами (карбонатна лужність). Аніони, гідролізуючись, утворюють гідроксильні іони:



Лужність визначається кількістю сильної кислоти, необхідної для нейтралізації 1 дм<sup>3</sup> води. рН таких вод не перевищує 8,3. Визначення лужності корисне при дозуванні хімічних речовин, необхідних при обробці вод для водопостачання, а також при реагентному очищенні деяких стічних вод. Разом із значеннями рН лужність води використовують для розрахунку вмісту карбонатів і балансу вугільної кислоти у воді.

• **Твердість**, яка характеризує загальний вміст іонів кальцію і магнію (ммоль/дм<sup>3</sup>) у воді. Твердість визначається за ГОСТ 4151–72.

• **Сухий залишок** – умовний показник, який характеризує загальний вміст (мг/л) у воді розчинених неорганічних і органічних речовин. Визначається за ГОСТ 18164-72.

• **Загальний солевміст** – підсумкова концентрація розчинених неорганічних солей (мг/л), яка була розрахована за сумою результатів окремих визначень кожного іону або за результатами вимірювання питомої електропровідності води.

• **Важкі метали.** Досить поширеними важкими металами є кадмій, мідь, миш'як, нікель, ртуть, свинець, цинк, хром. Важкі метали мають мутагенну і токсичну дію, різко зменшують інтенсивність біохімічних процесів у водоймах.

## 4.4 Методи очищення природних і стічних вод

### 4.4.1 Основні методи очищення природних і стічних вод

Шкідливі хімічні елементи і речовини потрапляють у водойми, погіршуючи їх санітарний стан і викликаючи необхідність спеціального глибокого очищення води перед використанням її для господарсько-питних і деяких промислових цілей. Очищення стічних вод – це дії, які спрямовані на руйнування або видалення з води шкідливих речовин. За низкою особливих

принципів методи очищення вод можна розділити на наступні основні групи: механічні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні. Застосування того чи іншого методу визначається характером забруднення і ступенем шкідливості домішок; коли вони застосовуються разом, то метод очищення та знезараження стічних вод називається комбінованим.

*Механічне* очищення – видалення грубодисперсних речовин шляхом проціджування, відстоювання, фільтрування. Проціджування (використовують решітки) – для вилучення великих домішок, щоб уникнути смічення труб і каналів. Грубодисперсні частинки залежно від розмірів уловлюються ґратами, ситами, пісколовками, а забруднення на поверхні – нафтовловлювачами, жировловлювачами й ін. Механічне очищення дозволяє видаляти з побутових стічних вод до 60–75 % нерозчинних домішок.

Фільтрування застосовується для видалення із стічних вод тонкодисперсних твердих і рідких частинок, які не відстоюються. У якості фільтруючих матеріалів використовуються металеві сітки, тканеві фільтри (бавовняно-паперові, зі скло- і штучного волокна), керамічні, іноді використовуються зернисті матеріали (пісок, гравій, торф, вугілля та ін.)

*Хімічні методи* очищення ґрунтуються на проведенні різноманітних хімічних реакцій, які нейтралізують токсичні речовини, руйнують їх, переводять у газоподібний стан або осад. До хімічних методів очищення стічних вод зараховують нейтралізацію, окислювання, відновлення, осідання. Наприклад, стічні води травильних цехів містять кислоти і відповідні солі заліза. Очищення стоків проводиться шляхом нейтралізації кислот вапняним молоком з одночасним осіданням гідрату окису заліза і наступним видаленням осаду.

*Нейтралізація.* Стічні води, що містять кислоти або луги, перед скиданням у водойми або перед технологічним використанням піддаються нейтралізації. Практично нейтральними вважаються води, що мають рН 6,5–8,5. Нейтралізацію можна проводити різними шляхами: шляхом змішування кислих і лужних стічних вод, додаванням реагентів, фільтруванням через нейтралізуючі матеріали. Для нейтралізації кислих вод використовують луги (NaOH, KOH), соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), аміачну воду ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), карбонати кальцію і магнію ( $\text{CaCO}_3$  і  $\text{MgCO}_3$ ), доломіт ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ). Однак найбільш дешевим реагентом є вапняне молоко ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Для нейтралізації лужних стічних вод використовують магнезит, доломіт, вапняк, шлак, золу, а також застосовують гази, які містять  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  та ін. При цьому відбувається очищення димових газів від кислих компонентів.

*Очищення окисленням і відновленням.* Для очищення стічних вод використовують такі окислювачі: газоподібний і скраплений хлор, діоксид хлору, хлорне вапно, гіпохлорити кальцію і натрію, перманганат калію, дихромат калію, перекис водню, кисень повітря, озон і ін. При окисленні токсичні забруднення переходять у менш токсичні з подальшим видаленням з води. Очищення окисленням пов'язане з великою витратою реагентів, тому окислення використовується тоді, коли забруднювачі важко витягти іншими способами. Хлор та речовини, що містять активний хлор, являють найбільш поширеними окислювачами. Їх використовують для очищення стічних вод від

сірководню, фенолів, ціанідів і бактерій. При хлоруванні води бактерії, що знаходяться у воді, гинуть у результаті окислення речовин, що входять до складу протоплазми клітин. Окислення киснем повітря використовується при очищенні води від заліза, для окислення двовалентного заліза у тривалентне і подальше видалення гідроксиду заліза (III). Очищення відновленням застосовується в тих випадках, коли вода містить легко відновлювані речовини (сполуки ртуті, хрому, миш'яка). При цьому їх відновлюють до металів, а потім видаляють фільтруванням або флотацією.

*Фізико-хімічний метод* обробки стічних вод – це метод, за допомогою якого видаляються тонкодисперсні та розчинені неорганічні домішки. Застосовується метод коагуляції, флокуляції, адсорбції, екстракції, іонного обміну, флотації.

*Флотація* застосовується для видалення зі стічних вод нерозчинних диспергованих домішок, які погано відстоюються. Для цього у воду подають повітря під тиском через перфоровані труби з дрібними отворами. При русі через шар рідини бульбашки повітря зливаються з частинками забруднень і піднімають їх на поверхню води, де вони збираються у вигляді піни. Ефект очищення залежить від величини пухирців повітря, які мусять мати розмір 10–15 мкм. Ступінь очищення становить 95–98 %. Флотація буває напірна і вакуумна.

*Адсорбційне очищення* (очищення на твердих сорбентах) застосовується для глибокого очищення стічних вод при незначній концентрації забруднювачів (феноли, гербіциди, пестициди, ароматичні та нітросполуки, СПАР, барвники і т. д.). Адсорбція може бути реагентною, тобто з витяганням речовини з адсорбенту і деструктивною – зі знищенням адсорбованої речовини разом з адсорбентом. Ефективність очищення залежно від застосованого адсорбенту – 80–95 %. В якості адсорбентів використовують активоване вугілля, золу, шлаки, синтетичні сорбенти, глини, силікагель, алюмогелі, гідрати оксидів металів. Найбільш універсальним адсорбентом є активоване вугілля. Процес адсорбції проводять або при інтенсивному перемішуванні адсорбенту і води з наступним відстоюванням, або фільтруванням через шар адсорбенту. Відпрацьований адсорбент регенерують перегрітим паром або нагрітим інертним газом.

*Іонообмінне очищення* застосовується для вилучення зі стічних вод металів (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Hg, Cd, V, Mn, Ca, Mg та ін), а також сполук миш'яку, фосфору, ціаністих сполук та радіоактивних речовин. Метод дозволяє рекупіровати цінні речовини. Суть методу полягає в тому, що існують природні й синтетичні речовини (іоніти), нерозчинні у воді, які при змішуванні з водою обмінюють свої іони на іони, що містяться у воді. Іоніти, здатні поглинати з води позитивні іони, називають катіонітами, а негативні – аніонітами. Іоніти, що обмінюють і катіони, і аніони, називаються амфолітами. До неорганічних природних іонітів належать цеоліти, глинисті мінерали, польові шпати, різні слюди. До неорганічних синтетичних належать силікагелі, важкорозчинні оксиди та гідроксиди деяких металів (алюмінію, хрому, цирконію та ін.). Органічні природні іоніти – це гумінові кислоти ґрунтів і вугілля. До органічних штучних іонітів належать іонообмінні смоли. Спрощено формулу катіоніту можна записати  $RH$ , а аніоніта –  $ROH$ , де  $R$  – складний радикал.

Реакція іонного обміну протікає в такий спосіб:

при контакті з катионітом  $RH + NaCl = RNa + HCl$ ,

при контакті з аніонітом  $ROH + NaCl = RCl + NaOH$ .

Процеси іонообмінного очищення стічних вод проводять на установках періодичної та безперервної дії.

*Коагуляція* – це процес укрупнення дисперсних частинок при їх взаємодії та об'єднання в агрегати. В очищенні стічних вод її застосовують для прискорення процесу осідання тонкодисперсних домішок і емульгованих речовин. Коагуляція може відбуватися самочинно, під впливом хімічних і фізичних процесів. Однак у процесах очищення води коагуляція відбувається під впливом спеціальних речовин-коагулянтів. Коагулянти у воді за рахунок гідролізу утворюють пластівці гідратів окисів металів, які швидко осідають під дією сили тяжіння. Пластивці володіють здатністю уловлювати колоїдні та зважені частинки й агрегувати їх. Тому що колоїдні часточки мають слабкий негативний заряд, а пластивці коагулянтів – слабкий позитивний заряд, між ними виникає взаємне тяжіння.

*Флокуляція* – це процес агрегації зважених часток при додаванні у стічну воду високомолекулярних сполук, які називаються флокулянтами. На відміну від коагуляції агрегація відбувається не тільки при безпосередньому контакті часточок, але й у результаті взаємодії флокулянта і речовини, що витягується. Флокуляцію проводять для інтенсифікації процесу утворення пластівців гідроокисів алюмінію та заліза з метою підвищення швидкості їх осадження. Використання флокулянтів дозволяє знизити дози коагулянтів, зменшити тривалість процесу коагулювання і підвищити швидкість осідання утворених пластивців. Для очищення використовують природні та синтетичні флокулянти (поліакриламід, крохмаль, целюлози).

*Екстракція* застосовується для очищення стічних вод, що містять феноли, масла, органічні кислоти, іони металів і ін. Екстракція вигідна, якщо вартість видобутих речовин компенсує витрати на її проведення. Екстракція проводиться в 3 стадії:

- 1) інтенсивне змішування стічної води з екстрагентом (органічним розчинником). При цьому утворюються дві рідкі фази, одна фаза – екстракт, що містить витягвану речовину й екстрагент, інша – рафінат – стічну воду й екстрагент;
- 2) поділ екстракту і рафінату;
- 3) регенерація екстрагента з екстракту і рафінату.

*Ультрафільтрація* – процес фільтрування розчинів через напівпроникні мембрани під тиском, що перевищує осмотичний. Мембрани пропускають молекули розчинника, затримуючи розчинені речовини, розміром  $< 0,5$  мкм.

*Електрохімічні* методи очищення. Для очищення вод від різних розчинених і диспергованих домішок застосовують анодне окислення, катодне відновлення, електрокоагуляцію, електрофлотацію, електродіаліз. Усі ці процеси протікають на електродах при пропущенні через стічну воду постійного електричного струму.

*Біологічний метод*, заснований на використанні закономірностей біохімічного і фізіологічного процесів очищення води, також набув широкого

застосування в побуті. Існують декілька типів біологічних пристроїв з очищення стічних вод: біофільтри, біологічні ставки й аеротенки.

#### 4.4.2 Дезодорація води

Усунення запахів і присмаків води називається дезодорацією. Запахи і присмаки води обумовлюються наявністю невеликих кількостей фенолів, хлорфенолів, сірководню, водоростей, що розвиваються при цвітінні води, продуктів розкладання органічних речовин та іншими сполуками. При дезодорації води користуються такими методами:

1) фільтруванням води через шар активованого вугілля, який адсорбує забруднення. У низці випадків дезодорація досягається додаванням порошкоподібного активованого вугілля, що вводиться у воду разом з коагулянтном у кількості 15–20 мг/л;

2) хлоруванням води великими дозами хлору (10–12 мг/л), який окисляє забруднення, що надають воді запах;

3) озонуванням води. Озон є дуже сильним окислювачем і руйнує речовини, що дають воді присмаки і запахи;

4) обробкою води розчином перманганату калію (0,1–0,25 мг/л  $\text{KMnO}_4$ ).

Перманганат калію, так само як хлор і озон, окисляє забруднення, що надають запах воді.

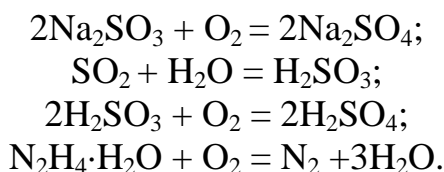
#### 4.4.3 Дегазація води

Природні води містять розчинені гази: кисень, вуглекислий газ, сірководень (останній перебуває переважно в підземних артезіанських водах). Ці гази є агресивними по відношенню до металів і бетону, а сірководень, крім того, надає воді неприємний запах. Наявність зазначених газів у воді в багатьох випадках негативно впливає на якість продукції. Обробка води, що призводить до видалення з неї розчинених газів, називається дегазацією.

*Знекиснення води* проводиться при її підготовці для парових котлів високих параметрів. Видалення кисню здійснюється термічним або реагентним методами. При нагріванні води під вакуумом до кипіння парціальний тиск водяної пари стає рівним зовнішньому тиску, а парціальний тиск розчинених газів і, відповідно, їх розчинність практично дорівнює нулю.

Видалення кисню реагентним методом досягається введенням у воду сульфіту натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , тіосульфату натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , сірчистого газу  $\text{SO}_2$ , гідрату гідразину  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  або інших відновників. Реактиви, за винятком сірчистого газу, дозуються у вигляді 3–5 %-них розчинів.

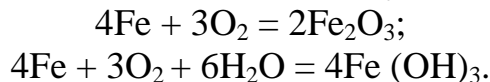
При введенні у воду відновників кисень витрачається на їх окислення відповідно до реакцій:



При підігріві води швидкість процесу зростає. Для видалення з води 1 мг кисню витрачається 4 мг  $\text{SO}_2$  або 7,9 мг  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Гідразин не збільшує сухого

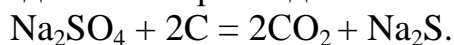


залишку живильної води і не дає шкідливих летючих продуктів розпаду. Швидкість реакції окислення гідразину вище, ніж швидкість реакції окислення сульфіту. Недоліком є висока вартість гідразину. Видалення кисню може бути досягнуто також шляхом фільтрування води через сталеві стружки, які попередньо знезаражують, а потім завантажують в спеціальний фільтр. У процесі фільтрування залізо, окислюючись, зв'язує кисень:

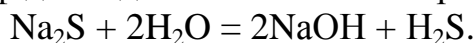


Тривалість контакту води з залізними стружками залежить від температури води. При збільшенні температури від 20 ° до 80 °C час контакту знижується з 25 до 8 хв.

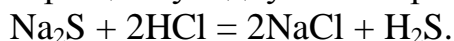
*Видалення розчиненого сірководню.* В артезіанських водах при відсутності кисню сульфати ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) можуть відновитися органічними або мінеральними речовинами до солей сірководневої кислоти:



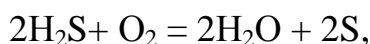
У процесі гідролізу сульфідів виділяється вільний сірководень:



Для видалення сірководню з води хімічним методом його окислюють киснем повітря або хлором. Окислення сірководню киснем повітря відбувається при продувці води повітрям (метод аерації). Перед продуванням воду підкислюють до  $\text{pH} = 5-6$ . При цьому відбувається реакція:

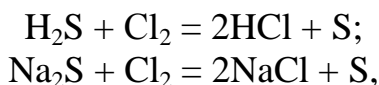


Аерація здійснюється в дегазаторах або шляхом розбризкування води (дощуванням, фонтанування). У процесі аерації з води видаляється вуглекислий газ і частково сірководень. Залишковий сірководень окислюється киснем повітря до колоїдної сірки:



яку переводять в осад шляхом коагуляції сульфатом.

Окислення сірководню хлором залежно від дози останнього відбувається до колоїдної сірки або до сірчаної кислоти:

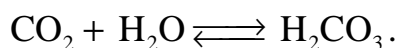


яку потім необхідно видаляти коагуляцією і подальшим фільтруванням.

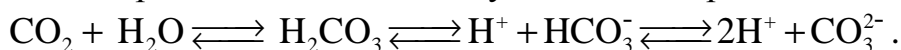
#### 4.4.4 Стабілізація води

Вуглекислота зустрічається у більших або менших кількостях у всіх природних водах. Підземні води збагачуються вуглекислою за рахунок розкладання органічних сполук у воді та ґрунтах, а також унаслідок протікання в глибині геохімічних процесів. Зменшення вмісту  $\text{CO}_2$  у природних водах може відбуватися за рахунок його виділення в атмосферу, розчинення карбонатних порід з утворенням бікарбонатів або в результаті фотосинтезу. Вміст вуглекислоти в природних водах коливається від декількох часток до сотень міліграмів в одному літрі. Найбільша кількість її знаходиться в підземних водах. У воді поверхневих джерел вміст  $\text{CO}_2$  не перевищує 20–30 мг/л.

При взаємодії оксиду карбону (IV) з водою утворюється слабка й нестійка двохосновна кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$ ):

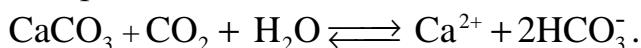


Рівновага цієї реакції зміщена вліво, тому що більша частина розчиненого оксиду карбону(IV) перебуває у вигляді  $\text{CO}_2$ , а не  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . У природних водах карбонатна кислота присутня в таких формах: дуже незначна кількість молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , розчинений  $\text{CO}_2$ , гідрокарбонатні  $\text{HCO}_3^-$  і карбонатні іони  $\text{CO}_3^{2-}$ . Між різними формами карбонатної кислоти існує динамічна рівновага:



Наявність тієї або іншої форми визначається значенням рН природної води. При цьому відрізняють вільну карбонатну кислоту ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ) і зв'язану ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Частина вільної карбонатної кислоти, яка знаходиться у стані рівноваги з іонами  $\text{HCO}_3^-$ , називається рівноважною. Якщо кількість вільної карбонатної кислоти точно відповідає рівноважній концентрації карбонатної кислоти, то таку воду називають стабільною. Стабільна вода – така вода, яка під час тривалого зберігання і транспортування по трубопроводах не змінює свого складу. Стабільна вода не виділяє і не розчиняє карбонат кальцію.

При контакті води, яка містить вільну карбонатну кислоту, з карбонатом кальцію встановлюється рівновага:



Константа цієї рівноваги:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]}.$$

Згідно з рівнянням  $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-]$ , тому:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-]^3}{2[\text{CO}_2]}.$$

Якщо концентрація вільної карбонатної кислоти в досліджуваній воді менша за концентрацію рівноважної кислоти  $[\text{CO}_2]_{\text{дослід.}} < [\text{CO}_2]_{\text{рівн.}}$ , то рівновага буде зміщуватися вліво, що призведе до утворення осаду  $\text{CaCO}_3$ . Така вода називається *нестабільною*. Відкладення карбонату кальцію з нестабільної води сприяє забиванню трубопроводів, протіканню вуглекислотної корозії бетону, а також при наявності біологічного обростання поверхні й електрохімічної корозії сталі при нерівномірній аерації.

Якщо  $[\text{CO}_2]_{\text{дослід.}} > [\text{CO}_2]_{\text{рівн.}}$ , то рівновага буде зміщуватися вправо, що призведе до розчинення  $\text{CaCO}_3$ . Така вода називається *агресивною*. Агресивні води, що містять агресивну вільну карбонатну кислоту, спричиняють не менше ускладнень ніж води, які схильні до утворення карбонатних відкладень (нестабільні води). При контакті агресивних вод із бетоном виникає руйнування останнього внаслідок розчину його карбонатних компонентів. У трубопроводах і

теплообмінних апаратах такі води викликають розчинення захисної карбонатної плівки, а потім і корозію металу.

Таким чином, визначення стабільності як природних, так і промислових вод з метою оцінки та прогнозування їх корозійно-накипних властивостей має велике практичне значення. Тому стабільність – один із технологічних показників природних вод.

Стабільність води визначають двома методами:

1) карбонатними дослідженнями (експериментальний метод);

2) розрахунком за даними аналізів води індекса насичення води карбонатом кальцію – індекса Ланжельє (приблизний розрахунковий метод):

$$J = \text{pH}_0 - \text{pH}_s,$$

де  $J$  – індекс Ланжельє;

$\text{pH}_0$  – значення рН досліджуваної води, яке вимірюють за допомогою рН-метра;

$\text{pH}_s$  – значення рН рівноважного насичення води карбонатом кальцію, яке визначають за номограмами на підставі аналізів води: температури під час відбору проби, вмісту кальцію, лужності, рН, солеміста.

За умови  $J = 0$  вода є стабільною;  $J > 0$  – вода нестабільна, тобто схильна до відкладення карбонату кальцію;  $J < 0$  – вода агресивна.

Критерієм для характеристики води є показник стабільності ( $C$ ), який визначають як:

$$C = \frac{L_0}{L_{\text{нас.}}} \text{ або } C = \frac{\text{pH}_0}{\text{pH}_{\text{нас.}}},$$

де  $L_0, \text{pH}_0$  – лужність і рН досліджуваної води;

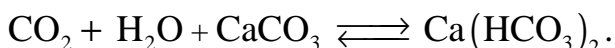
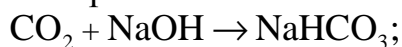
$L_{\text{нас.}}, \text{pH}_{\text{нас.}}$  – лужність і рН тієї ж води, насиченої карбонатом кальцію.

За умови  $C = 1$  вода є стабільною;  $C > 1$  – вода нестабільна;  $C < 1$  – вода агресивна.

Для стабілізації нестабільну воду підкислюють сильними кислотами:



В агресивну воду з метою видалення надлишкової карбонатної кислоти додають гідроксид натрію або карбонатні солі:



Також воду можна стабілізувати фільтруванням через мармурову крихту, крейду, вапняк, напіввипалений доломіт або випалений магнезит.

Для оцінки агресивності води необхідно зіставити кількість  $\text{CO}_2$ , яка дійсно міститься у воді, з величиною рівноважної вуглекислоти, що відповідає рівновазі ( $C_{\text{рівн}}$ ). Розрахунок ведеться за константою рівноваги  $K$ . При значній концентрації солей необхідно враховувати іонну силу розчину.

Слід зазначити, що не вся надлишкова вуглекислота є агресивною. Частина її, діючи на  $\text{CaCO}_3$ , перетворює його в  $\text{HCO}_3^-$ , а інша частина йде на збільшення кількості рівноважної вуглекислоти для утримання в розчині новоутворених кількостей  $\text{HCO}_3^-$ .

У водах відкритих водойм через низький вміст вуглекислоти в повітрі присутність агресивної вуглекислоти малоімовірна. У підземних водах вміст агресивної вуглекислоти іноді буває досить значним. При збільшенні у воді концентрації бікарбонатів кількість необхідної рівноважної вуглекислоти значно підвищується. Отже, ймовірність наявності агресивної вуглекислоти більше для м'яких вод.

При контакті агресивних вод з бетоном відбувається його руйнування внаслідок розчинення карбонатних компонентів; знижується рН, що призводить до електрохімічної корозії металів.

Порушення стабільності води може бути викликане наявністю розчиненої вуглекислоти або кисню, наявністю сірководню у воді, низьким значенням рН, перенасиченістю її  $\text{CaCO}_3$  або  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , збільшеною концентрацією  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

При збільшенні вмісту солей у воді кількість вільної вуглекислоти, необхідної для підтримки вуглекислотної рівноваги, зменшується. Тому при одному і тому ж вмісті вільної вуглекислоти вода з великим солевмістом буде більш агресивна. Значне порушення вуглекислотної рівноваги води відбувається при очищенні природних вод коагулюванням, оскільки введення кожного міліграма безводного сульфату алюмінію або хлориду заліза (II) супроводжується виділенням 0,8 мг вільної вуглекислоти (Беліченко Ю. П., Швецов М. М. Рациональное використання й охорона водних ресурсів. – М.: Россельхозиздат, 1986.–304 с)

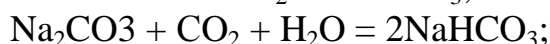
### Методи стабілізації води

У практиці водообробки стабілізація води проводиться як з метою усунення вуглекислотної агресивності, так і для запобігання випадання з води  $\text{CaCO}_3$ .

Для видалення агресивної вуглекислоти (при негативному індексі стабільності) застосовуються фільтраційний і реагентний методи. Фільтрування води проводиться через зерністі матеріали, що зв'язують вуглекислоту. Такими матеріалами є крейда, мармур, доломіт, магномаса ( $x\text{CaCO}_3 \cdot y\text{MgCO}_3 \cdot z\text{CaO} \cdot p\text{MgO}$  обпалений доломіт). Реакція проходить за рівнянням:

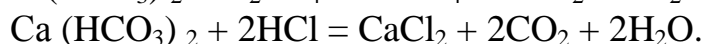
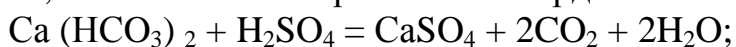


В якості реагентів застосовуються: їдкий натр, сода, вапно. Стабілізація води зводиться до зв'язування вуглекислоти згідно з рівнянням:



Агресивну вуглекислоту можна видаляти також методом дегазації. Нестабільний стан води усувається шляхом підкислення або фосфатування (індекс стабільності буде позитивним).

Підкислення води здійснюється введенням сульфатної або хлоридної кислот у кількостях, еквівалентних карбонатній твердості:

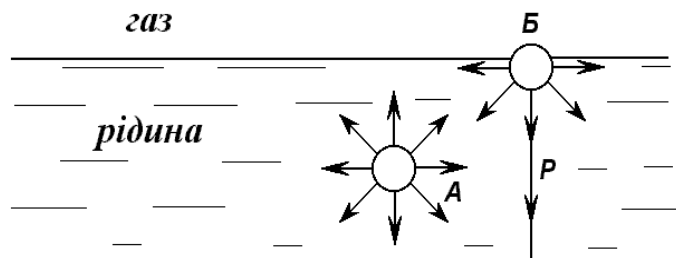


Обробка води кислотою називається імпфіруванням води. При цьому карбонатна твердість переводиться в постійну.

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ  
ПРИРОДНИХ І СТИЧНИХ ВОД  
ТЕМА 5. АДСОРБЦІЯ В ОЧИЩЕННІ ВОДИ**

**5.1 Поверхневі явища. Поверхнево-активні речовини (ПАР)**

*Поверхневі явища* – це фізико-хімічні явища, які обумовлені особливими властивостями поверхневого шару порівняно з об'ємним.



*Рис. 15 – Дія молекулярних сил на молекули в розчині*

Розглянемо дію молекулярних сил на молекулу, що знаходиться у глибині і на поверхні рідини, на прикладі двофазної системи «рідина – газ». На окрему молекулу в об'ємі рідини діють сили з усіх боків однаково, врівноважуючи положення молекули у рідині (молекула А на рис. 15). У поверхневому шарі молекула відчуває різні дії з усіх боків (молекула Б). Рівноважна всіх сил з боку рідини не може компенсуватися силами, що діють з боку речовини значно меншої густини – газу. Для збереження рівноваги, тобто щоб молекули рідини не „втопили” поверхневу молекулу, до неї треба прикласти відповідну силу, що направлена перпендикулярно до поверхні рідини в бік газового середовища. Це так звані поверхневі сили, що утримують у рівновазі поверхневий шар рідин. Дія цих сил спричиняє до створення поверхневого натягу, який діє проти сил, що намагаються „втопити” молекули рідини поверхневого шару. Унаслідок дії таких сил поверхня рідини прагне „стягнутися до купи”, або зайняти найменшу площу. Описане явище називають поверхневим натягом. Таким чином, поверхневий натяг ( $\sigma$ ) – це сила, що діє на одиницю довжини межі розподілу і зумовлює скорочення поверхні рідини. Вона спрямована тангенціально до поверхні рідини і вимірюється в ньютонх на метр (н/м).

$$[\sigma] = \frac{H}{M} = \frac{H \cdot M}{M \cdot M} = \frac{Дж}{м^2}.$$

При площі поверхні  $S$  і поверхневому натязі  $\sigma$  поверхнева енергія Гіббса:

$$G_s = \sigma S.$$

Таким чином, поверхневий натяг або питома поверхнева енергія – це робота, яка витрачена на утворення  $1 \text{ м}^2$  нової поверхні розподілу фаз або еквівалентна їй вільна енергія, що припадає на  $1 \text{ м}^2$  поверхні.

На будь-якій поверхні розподілу фаз може існувати надлишок поверхневої енергії, але для дисперсних систем, які мають значну питому поверхню дисперсної фази, цей надлишок особливо значний. Згідно з другим законом термодинаміки умовою стійкої рівноваги системи є мінімум вільної енергії. Тому дисперсні системи з точки зору термодинаміки, нестійкі. У них

самодовільно будуть перебігати процеси, наслідком яких є зменшення поверхневої енергії.

Зменшення поверхневої енергії може відбуватися як за рахунок скорочення поверхні розподілу фаз (S), так і внаслідок зменшення поверхневого натягу. Завдяки цьому поверхневі явища поділяються на дві групи. Перша пов'язана зі скороченням поверхні розподілу фаз при постійному поверхневому натягу. Цей процес може бути реалізований за умов утворення сферичної поверхні рідини (краплі у повітрі або в емульсіях), самочинного укрупнення частинок дисперсної фази, механічної роботи.

Самочинне зменшення поверхневого натягу може бути визвано механічними процесами, електричними явищами (утворення ПЄШ), фізико-хімічними явищами (адсорбція, адгезія), тепловими явищами.

Поверхневий натяг залежить від природи і концентрації речовин, від тиску, температури, природи граничних середовищ. Із підвищенням тиску та температури поверхневий натяг зменшується. Залежність поверхневого натягу від концентрації розчину при  $T = \text{const}$  називають ізотермою поверхневого натягу (рис. 16).

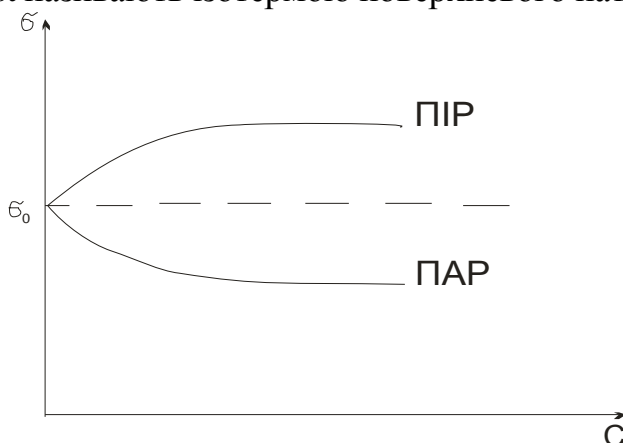
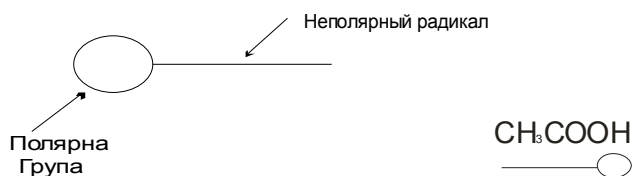
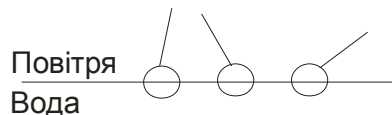


Рис. 16 – Ізотерма поверхневого натягу

Різні речовини по-різному впливають на поверхневий натяг розчинника. Речовини, що призводять до сильного зниження поверхневого натягу розчинів, називаються поверхнев-активними речовинами (ПАР), що підвищують поверхневий натяг розчинів – поверхнево-інеактивними речовинами (ПІР). Здатність речовини зменшувати поверхневий натяг називають поверхневою активністю. До ПАР зараховують органічні сполуки з несиметричною будовою молекул, які складаються з двох частин: полярної групи і неполярного вуглеводневого радикала. Полярними групами можуть бути такі атомні групи, як – COOH, – OH, – NO<sub>2</sub>, – CHO та інші. Полярна група має великий дипольний момент і добре гідратована в розчині. Це зумовлює високу спорідненість ПАР до води. Вуглеводневий або гідрофобний радикал є чинником низької розчинності ПАР у воді. Цей радикал виштовхується із води. Присутність молекул ПАР у воді може призвести до зниження поверхневого натягу до 25 мДж/м<sup>2</sup>, тобто майже до поверхневого натягу самих вуглеводнів. Молекули, до складу яких входять гідрофобна і гідрофільна групи, називаються дифільними. Схематично молекули ПАР зображують так:



На межі поділу фаз вода – повітря такі молекули будуть орієнтовані певним чином:



Причиною такої орієнтації є те, що молекулярні взаємодії між молекулами ПАР є значно сильнішими, ніж між молекулами ПАР та розчинника. Залежність поверхневого натягу від концентрації дає рівняння Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac),$$

де  $B$ ,  $A$  – сталі величини,

$\sigma$ ,  $\sigma_0$  – поверхневий натяг розчину і розчинника, відповідно,

$c$  – концентрація ПАР.

## 5.2 Сорбційні процеси

Кількісною мірою здатності ПАР зменшувати поверхневий натяг на межі поділу фаз є поверхнева активність  $G = -\frac{d\sigma}{dc}$ .

Це дуже важлива адсорбційна характеристика речовин, яка залежить головним чином від її хімічної структури. Вона тим вище, чим сильніше виражена полярна асиметрія молекули. Вплив неполярної частини молекули ПАР на поверхневу активність проявляється найбільш закономірно в гомологічних рядах. Як встановили Дюкло та Траубе в рядах насичених жирних кислот і спиртів при додаванні однієї етильної групи –  $\text{CH}_2$  до молекули ПАР поверхнева активність збільшується в 3–3,5 рази.

Поверхнева активність визначається за рівнянням:

$$G = -\frac{d\sigma}{dc},$$

де  $\frac{d\sigma}{dc}$  – похідна залежності поверхневого натягу від концентрації при наближенні концентрації до 0, або дотична до кривої  $\sigma = f(c)$  при  $c \rightarrow 0$ .

*Сорбція* – це процес поглинання газів або розчинених речовин твердим матеріалом чи рідиною. Залежно від механізму поглинання сорбційні процеси поділяють на 4 типи: абсорбція, адсорбція, капілярна конденсація, хімічна адсорбція, або хемосорбція.

*Абсорбція* – це процес поглинання газу або пари всім об'ємом твердої речовини або рідини.

*Адсорбція* – це самочинний процес перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою. Це процес концентрування речовини на межі розподілу фаз. Газ або розчинена речовина називається адсорбтивом, або адсорбатом, а рідина чи тверде тіло, що адсорбує їх, –

адсорбентом. Процес переходу речовини із поверхневого шару в об'ємну фазу називають *десорбцією*.

Залежно від агрегатного стану адсорбенту та адсорбтиву розрізняють: адсорбцію газу на поверхні твердого тіла; адсорбцію розчиненої речовини на межі розподілу розчин – газ; адсорбцію розчиненої речовини на межі тверде тіло – розчин; адсорбцію розчиненої речовини на межі розподілу рідина – рідина. Залежно від характеру сил взаємодії між адсорбентом та адсорбатом розрізняють *фізичну* і *хімічну* адсорбції. Залежно від природи частинок, що адсорбуються розрізняють *молекулярну* й *іонну* адсорбції.

*Фізична адсорбція* – це тільки поверхневий процес взаємодії молекул або іонів адсорбата з поверхнею адсорбенту за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, водневого зв'язку, електростатичних сил.

*Ознаки фізичної адсорбції*: велика швидкість, оборненість (адсорбція  $\leftrightarrow$  десорбція); екзотермічність (8–20 кДж/моль); зменшення кількості адсорбованої речовини з підвищенням температури; збільшення кількості адсорбованої речовини з підвищенням її концентрації; неспецифічність.

*Хімічна адсорбція* (хемосорбція) – процес адсорбції, при якому молекули адсорбату зв'язуються з адсорбентом міцними хімічними зв'язками, унаслідок чого адсорбовані молекули втрачають рухливість.

*Ознаки хімічної адсорбції*: необерненість, у разі якої утворюються міцні поверхневі сполуки між адсорбентом і адсорбатом; специфічність; енергія зв'язку адсорбент – адсорбат приблизно дорівнює теплоті утворення хімічної сполуки (80~800 кДж/моль); з підвищенням температури хімічна адсорбція зростає.

Для визначення кількості адсорбованої речовини треба знати тиск газу або концентрацію адсорбтива в посудині, в якій відбувається адсорбція, до і після перебігу цього процесу. Кількісно адсорбція може бути визначена за допомогою таких величин:

- адсорбція „ $\alpha$ ” – це кількість адсорбату в об'ємі адсорбційного шару, зарахована до одиниці маси адсорбенту,  $[\alpha] = \text{моль/г}$ ;

- адсорбція „ $\alpha$ ” – це кількість адсорбованої речовини на одиниці поверхні адсорбента,  $[\alpha] = \text{моль/м}^2$ ;

- адсорбція Гіббса „ $\Gamma$ ” – це надлишок кількості моль речовини в об'ємі поверхневого шару площею 1 м<sup>2</sup> порівнянно з кількістю її молів у тому самому об'ємі за умов, що біля межфазної межі не відбувалося зміни концентрації,  $[\Gamma] = \text{моль/м}^2$ .

Адсорбція – це процес самодовільного перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром і об'ємною фазою. У поверхневий шар переходить той компонент, який найбільше зменшує поверхневий натяг. Адсорбція – це процес самочинний тому, що він супроводжується зменшенням поверхневої енергії Гіббса  $G_s = \sigma S$ .

Залежність кількості адсорбату від рівноважного тиску  $\alpha = f(P)$  або концентрації  $\alpha = f(c)$  при сталій температурі називається ізотермою адсорбції (рис. 17).



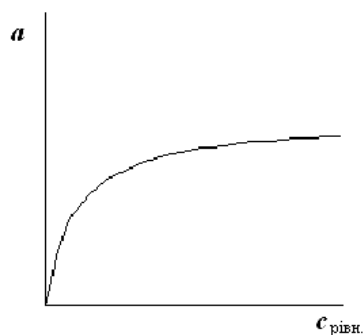


Рис. 17 – Ізотерма моношарової адсорбції

Адсорбція на межі розділу тверде тіло – газ – це найпоширеніший у природі та техніці тип адсорбції. Теоретичні уявлення, що були розвинені у цьому напрямі, використовуються і для опису процесів адсорбції, що відбуваються в складніших системах. Ізотерми адсорбції описують рівняннями.

Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC},$$

де  $C$  – концентрація адсорбату,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура,  $\sigma$  – поверхневий натяг.

Адсорбційне рівняння Гіббса в принципі можна використовувати для описання адсорбції на межі розділення будь-яких фаз, практично ж воно використовується при розрахунках адсорбції на поверхні розділення рідина – газ, рідина – рідина. Це пов'язано з тим, що точне визначення поверхневого натягу можливо лише для рідин. Для твердої поверхні такі визначення є приблизними, а іноді і взагалі неможливими.

Для обробки експериментальних даних з адсорбції із газових і рідких сумішей використовується емпіричне рівняння Фрейндліха:

$$a = \frac{x}{m} = kc^{1/n},$$

де  $a$  – величина адсорбції (моль/г);

$x$  – кількість адсорбованої речовини (моль);

$m$  – маса адсорбента (г);

$c$  – рівноважна концентрація речовини у розчині (моль/л);

$k$  і  $n$  – сталі величини.

З метою визначення констант рівняння Фрейндліха ( $k$  і  $n$ ) його приводять до вигляду прямої логарифмуванням:

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c.$$

Графік, побудований у координатах  $\lg a = f(\lg c)$ , є прямою лінією, яка відтинає на ординаті відрізок  $\lg k$ , а тангенс кута нахилу прямої  $\theta$  дає величину  $\frac{1}{n}$  (рис. 18).  $\frac{1}{n}$  – адсорбційний показник. Для адсорбції із газового середовища  $\frac{1}{n}$ , звичайно,  $0,2 - 1$ ;  $\frac{1}{n}$  залежить від природи адсорбтива і температури.

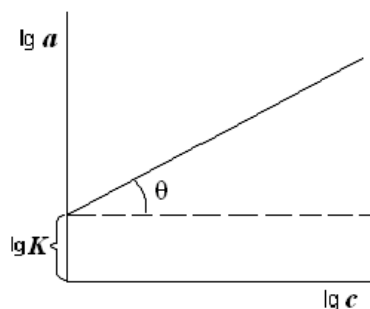


Рис. 18 – Графічний метод визначення параметрів рівняння Фрейндліха

Константа  $K$  коливається в широких межах і залежить, головним чином, від природи адсорбтива й адсорбенту і від температури.

Рівняння Фрейндліха є емпіричним і придатне, головним чином, для середніх концентрацій.

Адсорбція газу на твердому тілі є найпростішим випадком адсорбції, оскільки система «газ – тверде тіло» складається лише з двох компонентів. Тому адсорбція газу твердим тілом особливо зручна для теоретичного розгляду явища адсорбції.

Ленгмюр висунув теорію мономолекулярної адсорбції, основні положення якої зводяться до наступного:

1) адсорбція викликається силами, близькими до хімічних (хімічними Ленгмюр вважав усі сили, що зумовлюють когезійну міцність речовини, а також ті, що проявляються в явищах випаровування, кристалізації, поверхневого натягу та ін.);

2) адсорбція відбувається на активних центрах, якими можуть бути, наприклад, піки та височини на поверхні, ребра та кути кристалів, тобто місця ненасиченого силового поля, дефекти поверхні й ін.;

3) поверхня екіпотенціальна (адсорбційні центри енергетично еквівалентні);

4) утворюється тільки мономолекулярний шар, тобто існує адсорбційне насичення (межа адсорбції).

5) адсорбція локалізована, тобто на адсорбенті існують фіксовані адсорбційні центри, на яких відбувається закріплення молекул адсорбтива;

6) адсорбовані молекули одна з одною не взаємодіють;

7) рівновага носить динамічний характер (адсорбційній рівновазі відповідає такий стан системи, при якому швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції).

Залежність адсорбції від концентрації (у тому числі і для твердої поверхні розділу) можна виразити за допомогою рівняння Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

де  $a_{\infty}$  – гранична адсорбція (величина адсорбції при повному насиченні моношару), або гранична ємність адсорбента;

$K$  – константа адсорбційної рівноваги.

Гранична адсорбція – це найбільше і постійне значення адсорбції, при якому досягається насичення адсорбційного шару, і адсорбція вже не залежить від концентрації.

Для графічного визначення сталих  $a_{\infty}$  і  $K$  рівняння приводять до вигляду прямої:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_{\infty} K} + \frac{1}{a_{\infty}} c.$$

Графік будують у координатах  $\frac{c}{a} = f(c)$  (рис. 19).

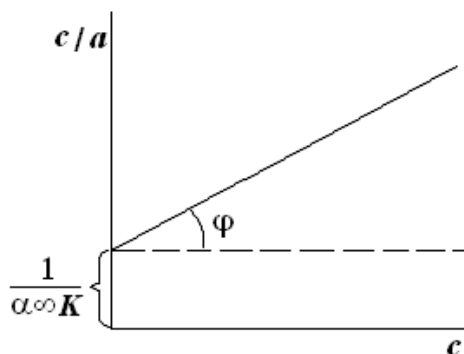


Рис. 19 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра в лінійних координатах

Відрізок, який пряма відтинає на осі ординат, дорівнює  $\frac{1}{a_{\infty} K}$ ,  $\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{a_{\infty}}$ .

Якщо таким чином розрахувати з експериментальних даних величину  $a_{\infty}$ , то можна визначити питому поверхню адсорбенту, згідно з рівнянням:

$$S_n = a_{\infty} N_A S_0,$$

де  $S_n$  – питома поверхня адсорбента ( $\text{м}^2/\text{г}$ );

$a_{\infty}$  – гранична адсорбція (моль/г);

$N_A$  – число Авогадро ( $6.02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ );

$S_0$  – площа поперечного перетину молекули адсорбтиву ( $\text{м}^2$ ).

Для більшості карбонових кислот  $S_0 = 25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ .

### Зв'язок між коефіцієнтами рівняння Шишковського і Ленгмюра.

Запишемо рівняння Гіббса, справедливе для будь-якого виду адсорбції, для випадку межі вода–повітря і рівняння Шишковського:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad \sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac).$$

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{BA}{1+Ac}; \quad \Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{c}{RT} \cdot \frac{BA}{1+Ac} = \frac{B}{RT} \cdot \frac{Ac}{1+Ac},$$

якщо порівняти отриманий вираз з рівнянням Ленгмюра  $a = a_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}$ , то

очевидно, що

$$\frac{B}{RT} = a_{\infty}, \quad A = K,$$

де  $A$  і  $B$  – константи з рівняння Шишковського,  $K$  – константа з рівняння Ленгмюра.

Дослідження процесів фізичної адсорбції показали, що процес накопичення молекул на поверхні не закінчується утворенням моношару. Молекули продовжують адсорбуватися в другому, третьому та подальших

шарах, утворюючи полімолекулярну плівку. Для таких систем ізотерма адсорбції має S-подібний вигляд (рис. 20).

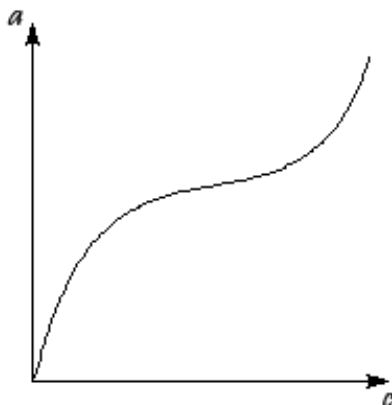


Рис. 20 – Ізотерма полімолекулярної адсорбції

Для пояснення цього явища Полянї запропонував теорію полімолекулярної адсорбції – потенціальної адсорбції. Пізніше Брунауер, Еммет і Тейлор узагальнили теорії Ленгмюра та Полянї та запропонували теорію полімолекулярної адсорбції, так звану теорію БЕТ і вивели рівняння ізотерми адсорбції:

$$\alpha = \alpha_{\infty} \frac{k \cdot P / P_s}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 + (k-1) \frac{P}{P_s}\right]},$$

де  $k$  – константа рівноваги полімолекулярної адсорбції;

$P$  – рівноважний тиск;

$P_s$  – тиск насиченої пари.

Для практичних цілей це рівняння приводять до лінійної форми, щоб визначити  $\alpha_{\infty}$  і  $K$ . Обробка експериментальних результатів з використанням рівняння БЕТ дає точніші дані про питому поверхню адсорбенту, а аналіз значення константи  $K$  – про енергетику адсорбції.

### 5.3 Адсорбція на межі розподілу тверде тіло – рідина

Майже всі процеси очищення питних і стічних вод, проблеми створення зворотного водопостачання, а також очищення та поліпшення якості харчових продуктів пов'язані безпосередньо з процесами адсорбції розчинених речовин поверхнею твердого тіла. Явище адсорбції широко використовується у різних галузях промисловості: очищення вод, цукрових, олієжирових та інших продуктових розчинів, нафтопродуктів, вилучення в малих дозах рідких та важких елементів, у медицині та ін.

Теоретичний опис адсорбції із розчинів на поверхні твердого тіла ускладнюється тим, що з рідкого середовища одночасно адсорбується як мінімум два компоненти – розчинник та розчинена речовина. Між цими компонентами відбувається конкуренція за місце в поверхневому шарі. При цьому часто спостерігається витіснення молекул розчинника молекулами розчиненої речовини, чого немає у випадку адсорбції із газового середовища. При адсорбції з розчинів розрізняють два випадки: адсорбцію неелектролітів, коли речовина адсорбується в

молекулярном стані, та адсорбцію електролітів, коли вибірно адсорбується один із іонів електроліту – позитивний чи негативний.

### Молекулярна адсорбція з розчинів

Для визначення кількості адсорбованої на поверхні адсорбенту речовини  $\alpha$  вимірюють молярну концентрацію розчину певного об'єму  $V$  до ( $c_0$ ) і після ( $c$ ) його контакту з певною масою адсорбенту  $m$  і використовують рівняння:

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{m} \cdot V \text{ моль/г.}$$

На практиці дуже поширена адсорбція молекул ПАР із розчинів. Ребіндер вивів правило вирівнювання полярностей: процес адсорбції йде в бік вирівнювання полярностей контактуючих фаз. Дифільні молекули ПАР орієнтуються на межі адсорбент – розчин таким чином, щоб полярна група молекули була повернена до полярної фази, а неполярна – до неполярної. Отже, усі полярні гідрофільні поверхні добре адсорбують ПАР із неполярних або слабо полярних рідин, і навпаки, неполярні гідрофільні поверхні добре адсорбують ПАР із полярних рідин. Зі зростанням молекулярної маси ПАР здатність до адсорбції зростає, тобто тут також діє правило Дюкло–Траубе.

## 5.4 Адсорбенти

Адсорбенти – тверді тіла чи рідини, на поверхні яких відбувається адсорбція. Тверді адсорбенти – штучні або природні матеріали з розвиненою поверхнею, які поглинають (адсорбують) речовини з газів або розчинів, що контактують із ними. Основними вимогами до адсорбентів є велика адсорбційна ємність, хімічна і термічна стійкість, здатність до регенерування. Одними з найважливіших характеристик твердих адсорбентів є величина питомої поверхні  $S_{\text{пит}}$  ( $\text{см}^2/\text{г}$  або  $\text{м}^2/\text{г}$ ) і пористість частинок  $\omega$  ( $\text{см}^3/\text{г}$  або  $\text{м}^3/\text{г}$ ), від яких залежить їх адсорбційна здатність.

*Характеристика адсорбентів.* Промислові адсорбенти представляють собою пористі тверді тіла, які мають велику питому поверхню, тобто величину поверхні, яка приходить на одиницю маси ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) або на одиницю об'єму ( $\text{м}^1$ ) адсорбента. У більшій їх частині міститься велика кількість пустот (пор), які забезпечують характерні властивості твердих адсорбентів. Пори бувають циліндричні, конічні, пляшкові, наскрізні (або циліндричні з двома відкритими кінцями). Залежно від розміру розрізняють макропори, перехідні або мезопори та мікропори.

Залежно від розміру пор та їх виду адсорбенти поділяють на макропористі, перехідно пористі, мікропористі.

Макропористі адсорбенти мають пори радіусом більше 100–200 нм, питома поверхня знаходиться в межах від 0,5 до 2  $\text{м}^2/\text{г}$ . Для макропористих адсорбентів використовується узагальнена теорія Ленгмюра.

Перехідно пористі адсорбенти (або капілярно-пористі, мезопористі) мають пори радіусом від 1,5 до 100–200 нм, їх питома поверхня складає від 10 до 500  $\text{м}^2/\text{г}$ . На поверхні цих пор при малих тисках проходить полімолекулярна адсорбція, яка зі збільшенням тиску закінчується капілярною конденсацією. Це є силікагелі, алюмогелі, алюмосилікагелі.

Мікропористі адсорбенти мають пори, які сумірні з розмірами адсорбованих молекул – радіуси пор лежать в межах 0,5–1,5 нм, питома поверхня 500–1000 м<sup>2</sup>/г і вище. До таких тіл використовується адсорбційна теорія об'ємного заповнення пор.

Непористі адсорбенти, які одержують у результаті хімічних реакцій, а також шляхом подрібнення твердих тіл, мають невелику питому поверхню (1–10 м<sup>2</sup>/г).

Високе значення питомої поверхні адсорбентів зумовлює великі швидкості адсорбції при малих концентраціях речовин у вихідних сумішах і навіть практично їх повне поглинання, що важко здійснити іншими технологічними методами.

Основними характеристиками адсорбентів є питома поверхня, густина, пористість, еквівалентний діаметр гранул, механічна міцність та ін.

Розглянемо різні адсорбенти.

*Активоване вугілля* одержують промисловим способом з різних видів органічної сировини (деревина, буре та кам'яне вугілля, антрацит, торф, шкарлупа горіхів та ін.) методом термічної обробки без доступу повітря для видалення летких речовин (одержується крупнопориста структура вугілля). Для видалення смол, які накопичуються в порах, і збільшення пористості вугілля піддають обробці, що отримала назву активації. Залежно від умов активації отримують різні вугілля. Вугілля, оброблене паром при 900 °С, має властивість адсорбувати кислоти. Якщо вугілля нагріти до 450–500 °С – воно добре адсорбує основи (це визначається характером оксидів, що утворюються на поверхні). Таким чином, активація призводить до очищення пор, а це збільшує питому поверхню в десятки разів.

Активацію вугілля проводять також обробкою хімічними реагентами (карбонати, сульфати, хлориди, нітрати) при температурах до 600 °С. Наприклад, для одержання активованого вугілля з тирси її просочують ZnCl<sub>2</sub>, потім нагрівають без доступу повітря при 550–700 °С, після чого ретельно очищають від ZnCl<sub>2</sub>.

Активоване вугілля (АВ) використовують зазвичай у вигляді гранул розміром 1–7 мм або циліндрів діаметром 2–3 мм і висотою 4–6 мм – гранульоване активоване вугілля (ГАВ) або у вигляді порошків з розміром частинок 0,15 мм – порошкоподібне активне вугілля (ПАВ).

Фільтрування води через шар гранульованого вугілля або введення у воду порошкоподібного активованого вугілля є найбільш універсальними методами видалення з води розчинених органічних речовин природного і неприродного походження. Оскільки вміст у воді органічних речовин природного походження унормовано лише побічно (за кольоровістю, запахом і присмаком води), а кольоровість досить добре знижується коагулюванням, активоване вугілля, що є дорогим матеріалом, застосовується на комунальних водоводах, головним чином, для видалення речовин, які обумовлюють запахи і присмаки води, а також для видалення з води органічних забруднень неприродного походження (різні ПАР, пестициди, нафтопродукти, барвники тощо), що потрапляють у водойми зі стічними водами. Концентрації різних речовин, при яких відчувається запах або присмак у воді, не однакові. Природно, що при

видаленні таких речовин з води, їх концентрацію потрібно знизити так, щоб вона не досягала порогового значення. Зрозуміло, що з таким завданням можуть упоратися сорбенти з високою сорбційною активністю.

*Сорбційна активність* порошкоподібного активного вугілля характеризується його фенольним числом – числом міліграмів активного порошкоподібного вугілля, необхідного для зниження концентрації фенолу в 1 л води з 0,1 до 0,01 мг при перемішуванні води з активним вугіллем протягом години. Чим вище фенольне число вугілля, тим менше його сорбційна здатність щодо фенолу, тим гірше, як правило, це вугілля буде сорбувати з води речовини, що обумовлюють її присмаки і запахи. Порошкоподібні активні вугілля мусять мати фенольне число не більше 30; для зразків активного вугілля з високою сорбційною активністю фенольне число становить менше 15.

До недоліків активованого вугілля зараховують незначну механічну міцність і горючість. У повітрі воно займається при температурі близько  $300^{\circ}\text{C}$ , вугільний пил –  $200^{\circ}\text{C}$ , а при концентраціях  $17\text{--}24\text{ г/м}^3$  утворює з киснем вибухову суміш. Із мінеральних адсорбентів найбільшого використання набули силікагель, алюмогелі та цеоліти.

*Силікагель* – гідратований гель кремнієвої кислоти ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), який одержують із гідрозоля кремнієвої кислоти, з подальшою коагуляцією та сушкою. У результаті цих операцій частки зростаються з утворенням твердого каркасу, скелет якого складається із зв'язаних одна з одною дуже малих шароподібних часток  $\text{SiO}_2$ . Силікагель характеризується рівномірним розподілом пор розмірами  $1\text{--}5\text{ нм}$ . Адсорбційні властивості силікагелів визначаються їх пористою структурою та природою поверхні. Присутність гідроксогруп ( $-\text{OH}$ ) на поверхні надає силікагелю гарні адсорбційні властивості до парів води. Він використовується для поглинання парів органічних речовин, газів, вологи.

*Алюмогелі* – суміші нормального гідроксиду алюмінію і його полігідратів ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), мають пори діаметром  $1\text{--}3\text{ нм}$ , питома поверхня –  $200\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$ . Використовуються як осушувачі та поглиначі деяких речовин (адсорбційна сушка газів від вологи, адсорбційне очищення масел від кислот, консервація приладів і обладнання), як адсорбенти у хроматографії, як каталізатори.

*Цеоліти* – алюмосилікати загальної формули  $\text{Me}_{2n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}$  – катіон лужного металу,  $n$  – його валентність) – природні та синтетичні. Відомо декілька типів природних цеолітів – содаліт, модерніт, югаваліт, бікітаїт, полінгіт, шабазіт і т. ін. Цеоліти володіють строго регулярною кристалічною структурою пор, їх ще називають молекулярними ситами. Цеоліти займають особливе місце серед адсорбентів, їхня особливість у тому, що адсорбційні площини з'єднані між собою вікнами відповідного розміру, які пропускають молекули тільки меншого розміру і затримують більш крупні. Завдяки цій здібності цеоліти використовуються для розділення сумішей, які складаються з молекул різних розмірів і тому одержали назву молекулярних сит. Цеоліти жадібно поглинають воду, при нагріванні вода з них випаровується, з цим пов'язана і їхня назва – цеоліти (киплячий камінь, «цео» – кипіти, «літос» – камінь). Синтетичні цеоліти мають будову і геометричну структуру, як правило, аналогічну природним:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ .

Цеоліти адсорбують більшість компонентів складних сумішей: вуглеводні, органічні сірко-, азото-, оксигеновмісні сполуки та ін.

Для очищення виробничих стічних вод частіше за все використовують адсорбцію. Для цього до стічної рідини, що очищується, додають сорбент (тверде тіло) у роздрібненому вигляді та перемішують із стічною водою. Потім сорбент, насичений забрудненнями, відділяють від води відстоюванням або фільтруванням. Частіше за все воду, яка очищується, пропускають безперервно через фільтр, завантажений сорбентом. Як сорбенти застосовують: активне вугілля, коксовий дріб'язок, торф, каолін, тирсу, попел та ін. Кращий, але найбільш дорогий сорбент – активне вугілля. Для відновлення сорбційної ємності активне вугілля піддається регенерації їдким натром, парою або термообробці. Метод сорбції можна використовувати, наприклад, для очищення виробничих стічних вод від газогенераторних станцій, які вміщують фенол, а також виробничих стічних вод, що містять миш'як, сірководень тощо. Після адсорбційного очищення можливе повторне використання стічних вод у системі обортового водопостачання. Недоліком сорбційного очищення є його відносно велика вартість.

Основні вимоги, пропоновані до адсорбенту: висока адсорбційна ємність, яка обумовлена питомою поверхнею та об'ємом пор; хімічна і термічна стійкість; відновлюваність і доступність.

## ТЕМА 6. ІОННИЙ ОБМІН В ОЧИЩЕННІ ВОДИ

### 6.1 Іонообмінна адсорбція

**Іонна адсорбція** – це адсорбція із розчинів електролітів. Цей вид адсорбції дуже поширений у природі, а також у різних галузях промисловості: очищення питної води, технічних вод промислового призначення, пом'якшення води, очищення харчових продуктів від радіонуклідів, іонів важких металів, інших шкідливих домішок і т. ін.

Іонна адсорбція поділяється на полярну та обмінну.

*Полярна адсорбція.* Якщо поверхня твердого тіла полярна, то вона здатна поляризувати іони, які знаходяться поблизу, що призводить до адсорбції як позитивних, так і негативних іонів. Мікроділянки твердої поверхні можуть мати електричні заряди. Вони теж будуть взаємодіяти з іонами розчину, але протилежного знаку. Унаслідок цього навколо поверхні твердого тіла утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ), будову якого ми розглянемо пізніше.

Здатність іонів до адсорбції залежить:

- від розмірів іонів – зі зростанням розмірів іонів збільшується їх здатність до поляризації, а також зменшується їх здатність до гідратації, що також підсилює адсорбцію;

- від заряду іонів – здатність іонів до адсорбції тим більша, чим сильніше електричне поле вони створюють, тобто чим більший їх заряд при подібних розмірах:  $K^+ \ll Ca^{2+} \ll Al^{3+} \ll Th^{4+}$ .

Особливу цікавість викликає адсорбція іонів поверхнею кристалів, до складу якої входять іони тієї самої природи. При цьому адсорбцію розглядають



як добудову кристалічних ґраток іоном, що здатний адсорбуватися. Згідно з правилом Панета та Фаянса кристали добудовуються лише тими іонами або атомами, що входять до їх складу. Наприклад, якщо кристали AgI внести у розчин KI, то на поверхні будуть адсорбуватися іодид-іони. Якщо ж ці кристали внести у розчин AgNO<sub>3</sub>, то адсорбуватимуться іони Аргентуму.

*Іонообмінна адсорбція.* Якщо на поверхні твердого тіла вже є адсорбовані іони або іони, що утворилися внаслідок часткової дисоціації поверхневих молекул, то в разі контакту цього сорбенту з електролітом завжди спостерігається обмінна адсорбція. Відбувається обмін іонами між ПЕШ та дисперсійним середовищем. Обмін відбувається в еквівалентних кількостях між іонами одного знаку заряду.

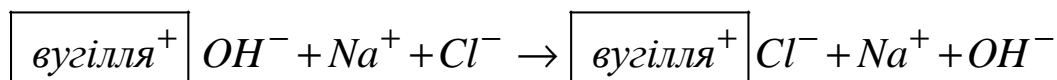
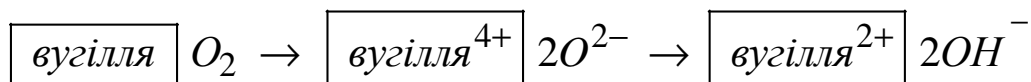
Ознаки іонообмінної адсорбції:

- до обміну здатні тільки певні іони, тобто характерна вибірність адсорбції;
- обмінна адсорбція не завжди обернена;
- обмінна адсорбція значно повільніша, ніж молекулярна;
- унаслідок обмінної адсорбції може змінюватися рН середовища.

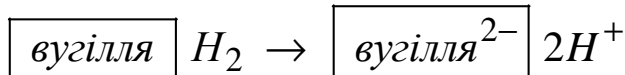
*Адсорбція на вугіллі.* Типово неполярний адсорбент – вугілля, здавалося б, не може адсорбувати іони сильних електролітів. Але досвід показує, що вугілля не тільки здатне вибірково адсорбувати іони електролітів, але на ньому можуть протікати і явища обмінної адсорбції. При взаємодії вугілля з киснем повітря або води утворюються поверхневі (хемосорбційні) сполуки – оксиди різного типу. Оксид може дисоціювати за основним типом, або за кислотним. Поверхня набуває позитивного і негативного заряду, відповідно, і в обох випадках виникає ПЕШ із зовнішньою обкладкою, яка здібна до обміну іонів.

Згідно з Фрумкіним, утворення ПЕШ на межу вугілля – розчин електроліту розглядають як електродний процес, проводячи аналогію між вугіллям і газовим електродом.

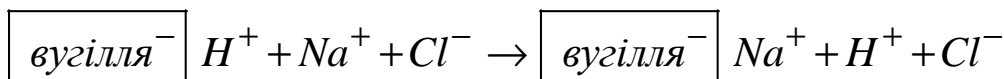
Вугілля, на поверхні якого адсорбувався кисень, при взаємодії з водою посиляє в розчин іони OH<sup>-</sup>, здатні обмінюватися на будь-які аніони, і заряджається позитивно:



Якщо вугілля було утримане в атмосфері водню, то воно веде себе як водневий електрод, посиляючи в розчин іони H<sup>+</sup> і заряджається негативно.



та



Таким чином, іонообмінна адсорбція із розчинів спостерігається на поверхнях із досить вираженим ПЕШ.

## 6.2 Іоніти

### Синтетичні та природні іоніти, їхні характеристики

Речовини, які проявляють здібність до іонного обміну і використовуються для адсорбції іонів, одержали назву *іонообмінників* або *іонітів*.

Іоніти мають структуру у вигляді каркасу, який “зшитий” звичайними ковалентними зв’язками. Каркас (матриця) володіє позитивним або негативним зарядом, який зкомпенсовано протиіонами, що знаходяться в адсорбційному і дифузному шарах ПЕШ.

Іоніти класифікують: за походженням – на природні та синтетичні; за складом – на неорганічні й органічні; за знаком заряду іонів, які обмінюються – на катіоніти, аніоніти й амфоліти (можуть обмінюватися залежно від умов як катіонами, так і аніонами).

До природних неорганічних іонітів належать силікати типу цеолітів – шабазит, глауконіт ( $\text{Me}_{2n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (Me – катіон лужного або лужноземельного металу)). Їхній каркас представляє собою правильну сітчасту структуру алюмосилікату, у порах якого розміщуються іони лужних і лужноземельних металів, які виступають у ролі протиіонів. Деякі мінерали, наприклад, апатит, здатні до обміну аніонів.

Природними іонітами органічного походження є, наприклад, гумусові речовини, целюлоза, деревина, торф. Природні іоніти не набули широкого технічного використання, оскільки мають низку недоліків (хімічно нестійкі, не мають досить механічної міцності).

Першими синтетичними іонітами були плавлені та гелеподібні пермутіти – алюмосилікати, подібні до цеолітів ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Гелеподібні пермутіти порівняно довго використовували для пом’якшення води. До них належать силікагель,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сульфовугілля.

Із неорганічних синтетичних аніонітів, які мають практичне значення, можна назвати гідроксиди заліза й алюмінію. Для спеціальних цілей використовуються гідроксиди цирконію, хрому, олова, свинцю та ін. Усі неорганічні іоніти руйнуються кислотами і лугами.

Широкого розповсюдження набули синтетичні іоніти (іонообмінні смоли). Уперше іонообмінні смоли були одержані в 1934 році Адамсом і Холмсом, які виявили здібність до обміну іонів продуктів конденсації фенолів і амінів із формальдегідом.

*Іонообмінні смоли* – синтетичні органічні іоніти. Це тверді, нерозчинні, обмежено набухаючі в розчинах електролітів і органічних розчинниках, зшиті полімери, здатні до електролітичної дисоціації. Каркас іонообмінних смол являє собою тримірну сітку вуглеводневих ланцюгів, на які закріплені іоногенні групи ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{NH}_2$ ). Заряд, який несуть іоногенні групи, урівноважується зарядом рухомих іонів протилежного знаку (протиіони).

Іонообмінні смоли одержують двома методами: полікондесациєю або полімеризациєю. В обох методах процес синтезу складається з трьох стадій: 1) одержання лінійних полімерів; 2) утворення сітчастої структури з окремих лінійних полімерів за допомогою місткоутворювачів; 3) введення в

макромолекули активних (іоногенних) груп. На рис. 21 зображена матриця іонообмінної смоли.

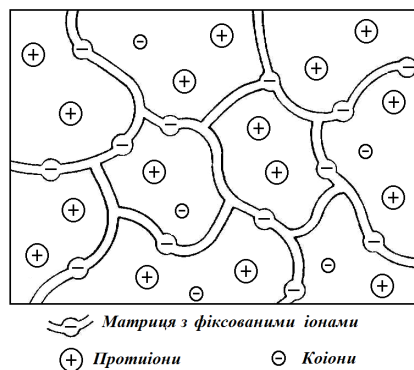
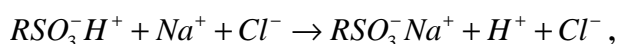


Рис. 21 – Модель матриці поліелектроліту (катіоніту) з фіксованими аніонами та рухомими проти іонами



де R – матриця,  $-SO_3H$  – іоногенна група,  $H^+, Na^+$  – проти іони,  $Cl^-$  – коіони.

Іоніти, які здібні до обміну рухомих іонів  $H^+$  на катіони розчину, називаються *катіонітами*:  $RSO_3^-H^+ + Na^+ + Cl^- \rightarrow RSO_3^-Na^+ + H^+ + Cl^-$ .

Смоли, які здійснюють обмін аніонами, називаються *аніонітами*.

Системи з фіксованими іонами і рухомими протиіонами називають *обмінним комплексом*.

Яскравим прикладом системи, де протікає іонний обмін, являється ґрунт, на якому проходять процеси іонного обміну: аніони обмінюються слабо, головним чином обмінюються катіони у строго еквівалентних кількостях.

Основними властивостями іонітів, які визначають їх якість як сорбентів, являються: ємність, кислотно-основні властивості, селективність, набухання, хімічна стійкість, механічна міцність.

Під ємністю розуміють здатність іоніту обмінювати протиіони. Ємність визначається числом іоногенних груп в іоніті й тому теоретично є сталою величиною. Але на практиці ємність іоніту залежить від умов проведення адсорбції, а також від властивостей і розмірів адсорбованих іонів.

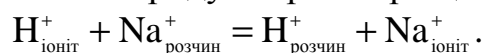
Розрізняють статичну обмінну ємність (*СОЄ*), або її ще називають повною обмінною ємністю (*ПОЄ*) і динамічну обмінну ємність (*ДОЄ*), або робочу обмінну ємність (*РОЄ*).

Статична обмінна ємність (*СОЄ*) – повна ємність, яка характеризується загальним числом іоногенних груп у міліеквівалентах на одиницю маси сухої сировини або на одиницю об'єму набухлого іоніту.

Динамічна обмінна ємність (*ДОЄ*), або робоча обмінна ємність, стосується тільки тієї частини іоногенних груп, яку використовують у технологічних умовах, наприклад, в іонообмінній колонці під час відносного руху іоніту й розчину. Вона залежить від швидкості руху, розмірів колонки й інших факторів і завжди менша за статичну обмінну ємність.

Усі методи визначення *СОЄ* зводяться до насичення іоніту яким-небудь іоном, потім витісненням його іншим іоном і аналізом першого в розчині. Наприклад, катіоніт зручно перевести в  $H^+$ -форму (такий катіоніт здатний до

обміну рухомих іонів  $H^+$ , які знаходяться у матриці, на катіони розчину), а потім промити його розчином хлориду натрію. При цьому відбудеться обмін:

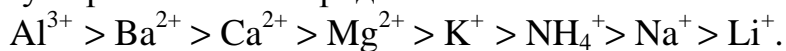


Отриманий кислий розчин титрують розчином лугу. Ємність, у цьому випадку, дорівнює відношенню кількості кислоти в розчині до маси іоніту. Проводять і пряме титрування іонітів. Отримують криві титрування сильних і слабких кислот.

Характерною властивістю іонітів є набухання при контакті сухого іоніту з розчином. Важлива характеристика іонітів – хімічна стійкість і механічна міцність. Хімічна стійкість – стійкість по відношенню до кислот, лугів, окиснювачів, під дією яких може руйнуватися структура іоніту. Хімічна стійкість оцінюється у втраті обмінної ємності.

#### *Ліотропні ряди*

Взагалі, різні катіони за здатністю витіснити один одного в ході іонного обміну можуть бути розташовані в ряд:



Подібні послідовності одержали назву *ліотропних рядів* або *рядів Гофмейстера*.

Аналогічні ряди існують і для аніонів:



Послідовність іонів у рядах, або по іншому, спорідненість іоніту до іонів, зазвичай мало залежить від природи іонообмінників. Вирішальним фактором в адсорбційній здатності іонів являється енергія гідратації іонів, а також їх розміри. Для однозарядних іонів адсорбція тим краща, чим менше радіус гідратованого іона, а цей радіус тим менше, чим більший власний радіус негідратованого іона.

Ліотропний ряд для іонів лужних металів наступний:



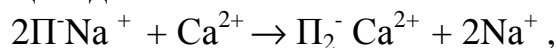
Аналогічний ряд для однозарядних аніонів:



### **6.3 Пом'якшення та демінералізація води**

Важливою сферою використання іонітів являється пом'якшення й опріснення води. Усі природні води володіють більшою чи меншою твердістю, яка обумовлена присутністю іонів кальцію і магнію. Жорстка вода утворює накип у парових котлах, порушує миючу дію мила і таке інше.

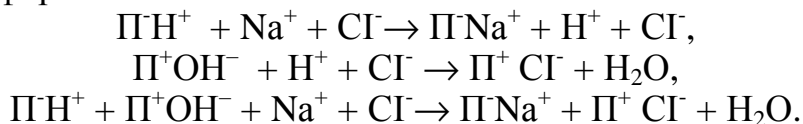
Різні способи пом'якшення води розроблялись з далеких часів, але лише з використанням іонного обміну стало можливим здійснити досить рентабельний метод пом'якшення води у промислових масштабах. У цьому методі іонообмінну смолу (катіоніти), яку випускають у промисловості у вигляді зерен, переводять в натрієву форму, заповнюють колонку, через яку пропускають воду. Процес іде за схемою:



де  $\Pi$  – іоногенна група поглиначка.

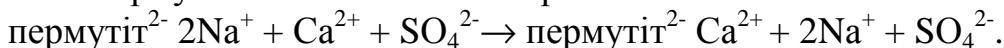
Іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  замінюються на іони  $\text{Na}^+$ . Аналогічно звільнюються від різних аніонів, замінюючи їх на хлорид іон методом пропускання води через аніоніт, який переведений у  $\text{Cl}^-$ -форму.

Дуже важливим є завдання часткового або повного опріснення (знесолювання) води, тобто видалення електролітів, що містяться у воді (одержання прісної води на морських судах). Для цього воду послідовно пропускають через катіоніт у  $\text{H}^+$ -формі сильно кислого типу, а потім – через аніоніт в  $\text{OH}^-$ -формі:



Іоніти після використання їх ємності можуть бути легко регенеровані обробкою кислотою або лугом. Промислові іоніти володіють високою механічною та хімічною стійкістю і витримують практично сотні регенеруючих циклів.

Для пом'якшення (але не демінералізації) води може бути використано алюмосилікат пермутит – синтетичний неорганічний іонообмінник:



Замість пермутиту можливе використання глауконіта – більш дешевого природного мінералу.

Подібні схеми використовуються для вирішення однієї з важливіших проблем сучасності – очищення стічних вод, в яких більшість шкідливих речовин містяться в іонних формах (іони важких металів, органічні основи і таке інше). Слід також нагадати про використання іонного обміну в сучасній медицині: при захворюваннях, які характеризуються порушенням іонного балансу в органах і тканинах. Введенням вискодиспергованих порошків з іонообмінних смол удається в багатьох випадках зсунути в потрібний бік і так підтримувати необхідний іонний баланс організму.

## ТЕМА 7. КОАГУЛЯЦІЯ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

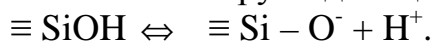
### 7.1 Електричні властивості дисперсних систем.

#### Будова подвійного електричного шару (ПЕШ)

Частинки твердої дисперсної фази, які зависли в рідині, знаходяться в безперервному хаотичному русі. Завдяки надлишку вільної енергії частинки при стиканні мають злипатися і в кінці кінців утворювати осад. Разом з тим, існують цілком стійкі колоїдні системи, руйнування яких відбувається лише в певних умовах. Пояснити це можна наявністю захисного шару, який перешкоджає їх злипанню. Можливі різні механізми захисної дії. Найбільше значення має подвійний електричний шар (ПЕШ), виникнення якого може бути обумовлене поверхневою дисоціацією, адсорбційним механізмом, орієнтацією диполів.

*Поверхнева дисоціація.* ПЕШ може утворюватися в результаті кислотно-основної дисоціації функціональних груп, які знаходяться на поверхні. Наприклад, поверхня  $\text{SiO}_2$  покрита групами  $\text{OH}$ , які міцно зв'язані з поверхневими атомами кремнію.

При контакті з водою силанольні групи дисоціюють за схемою:



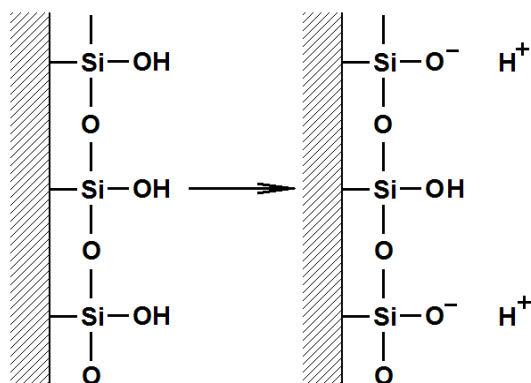


Рис. 22 – Схема утворення заряду поверхні за рахунок дисоціації

У результаті поверхня заряджається негативно. Густина цього заряду залежить від концентрації силанольних груп і ступеня їх дисоціації. Така ситуація виникає на поверхні кремнезему при контакті з водою.

**Адсорбційний механізм.** Згідно з цим механізмом утворення ПЕШ здійснюється завдяки адсорбції. Для визначення заряду поверхні в подібних процесах використовують *правило Панета – Фаянса – Гана*: „Структуру кристалічної решітки можуть добудувати ті іони, які входять до її складу або ізоморфні їм”. Наприклад, по відношенню до іонів  $\Gamma$  ізоморфними є іони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ . Унаслідок ізоморфізму ці іони утворюють з іонами кристалу нерозчинні або слабодисоціюючі сполуки. Тобто якщо кристали  $\text{AgI}$  занурені в розчин  $\text{KI}$ , то на їх поверхні адсорбуються іони  $\Gamma$ , заряджаючи тим самим поверхню негативно. При зануренні  $\text{AgI}$  в розчин  $\text{AgNO}_3$ , адсорбуватись будуть  $\text{Ag}^+$ , поверхня зарядиться негативно.

Якщо кристали  $\text{AgI}$  привести в контакт із розчином, який вміщує  $\text{Cl}^-$ , або  $\text{Br}^-$ , або  $\text{CN}^-$ , або  $\text{CNS}^-$ , які ізоморфні  $\Gamma$ , то вони також будуть адсорбуватися на поверхні, і вона зарядиться негативно.

Іони зовнішньої обкладки можуть бути будь-якими, оскільки тут діють кулонівські сили. Одна вимога – електронейтральність системи в цілому, що утворюється під час адсорбції іонів електролітів на поверхні кристалів твердої фази. При стиканні частинок, що мають однойменно заряджені поверхневі шари іонів, вони відштовхуються і не злипаються. Вирішальний внесок для встановлення будови ПЕШ мали дослідження *електрокінетичних явищ*. Назвали їх кінетичними тому, що під дією електричного поля спостерігались ті чи інші переміщення речовин у дисперсних системах. Перші спостереження були проведені професором Московського університету Ф. Ф. Рейссом (1809). У посудину з вологою глиною він вставив дві скляні трубки, у які насипав трохи кварцового піску і налив води до однакового рівня. Опустивши у воду електроди і підключивши постійний електричний струм, він спостерігав явище, яке отримало назву електрофорезу:

1. В анодній трубці вода над шаром піску стала каламутною внаслідок появи суспензії глинистих частинок.

2. В катодній трубці рівень води почав підвищуватись, а в анодній, відповідно, зменшуватись.

**Електрофорезом** (грец. "форіз" – несення) називається явище руху частинок дисперсної фази в електричному полі при нерухомому дисперсійному середовищі.

*Електрофорез* — одне з електрокінетичних явищ, на якому базується, наприклад, вловлювання частинок диму та пилу.

Пізніше Ф. Ф. Рейсс вивчив електроосмос в U-подібному приладі, середня частина якого була заповнена кварцевим піском. Як і в попередньому досліді, вода піднімалася в катодному й опускалася в анодному коліні. Об'єм перенесеної рідини був прямо пропорційний різниці потенціалів.

Рух рідкого дисперсійного середовища в електричному полі відносно нерухомої твердої поверхні пористих мембран називається *електроосмосом*.

У наступні роки були відкриті явища, протилежні електрофорезу й електроосмосу. Дорн дійшов висновку, що під час руху твердих заряджених частинок у нерухомій рідині під дією сили тяжіння виникає різниця електричного потенціалу між двома електродами, зануреними у посудину на різну глибину. Вказане явище, обернене електрофорезу, назвали *ефектом седиментації*, або *ефектом Дорна*, а стрибок потенціалу, що виникає — потенціалом седиментації, або потенціалом осідання. Якщо через пористу перегородку продавлювати водний розчин електроліту, то на протилежних боках перегородки виникає різниця потенціалів. Це явище, обернене до електроосмосу, названо *ефектом протікання*, а різниця потенціалів, що виникає, — потенціалом протікання. Явища електрофорезу й електроосмосу (електрокінетичні явища) безпосередньо пов'язані з властивостями ПЕШ.

Сучасна теорія будови ПЕШ запропонована Штерном. Відповідно до цієї теорії перший потенціалвизначаючий шар іонів, міцно пов'язаний із твердою поверхнею і визначає її заряд. Ці іони (потенціалвизначаючі) не мають гідратних оболонок, вони увійшли у кристалічну решітку твердої фази. Другий шар іонів, протилежних за знаком (протиіони), щільно примикає до шару потенціалвизначаючих іонів і утворює адсорбційний шар товщиною  $\delta$ . Ця частина протиіонів утримується близько від поверхні за рахунок електростатичного притягання й адсорбційних сил, які діють на малих відстанях. Падіння потенціалу — лінійне. Іони розміщені близько один до одного, вони значною мірою дегідратовані, створюють високу електричну густину, шар малорухливий, його товщина  $\delta$  близька до мономолекулярної. Однак, кількість зарядів (іонів) у цьому шарі менша ніж у потенціалвизначаючому шарі. Іони, яких не вистачає для повної компенсації поверхневого заряду (внутрішнього шару), розміщуються у зовнішній частині шару протиіонів і утворюють дифузну частину ПЕШ. Гідратні оболонки цих іонів майже не зруйновані й іони утримуються в цьому шарі вже не так міцно. Через це вони розміщені на досить великих відстанях і шар має дифузну будову. Таким чином, протиіони, які повністю компенсують поверхневий заряд, утворюють адсорбційний (нерухомий) шар і дифузний шар іонів. Електричний потенціал у першому нерухомому шарі спадає різко — тут має місце пряма пропорційність. У дифузному шарі падіння потенціалу характеризується повільніше спадаючою криволінійною ділянкою. При відносному переміщенні фаз незалежно від причин, які його викликали, здійснюється розрив ПЕШ по площині ковзання АВ, яка знаходиться на деякій малій відстані від міжфазної поверхні. Потенціал, який виникає в площині

ковзання при відриві частини дифузного шару, називається електрокінетичним або  $\zeta$  (дзета)-потенціалом. Виникнення  $\zeta$ -потенціалу пояснюється тим, що при відносному переміщенні фаз шар рідини певної товщини міцно утримується на твердій поверхні.  $\xi$ -потенціал — це частина повного поверхневого потенціалу.

Таким чином, при русі частинки в електричному полі, вона захоплює за собою адсорбційний шар рідини з протиіонами, що містяться в ньому, які нейтралізують частину заряду поверхні.  $\xi$ -потенціал є мірою надлишку заряду, який впливає на швидкість і напрямок руху частки в електричному полі. Знак  $\xi$ -потенціалу визначається знаком потенціалвизначальних іонів.  $\xi$ -потенціал можна розрахувати, вимірявши швидкість руху частинок в електричному полі. Ця модель дала можливість пояснити вплив різних факторів як на загальний (поверхневий), так і  $\zeta$ -потенціали (у тому числі й електролітів).

Викладені сучасні уявлення про будову і властивості ПЕШ кількісно пояснили описані вище електрокінетичні явища. Елементарна колоїдна частинка-міцела, попавши в електричне поле, руйнується. Із міцели утворюється заряджена частинка (гранла), яка починає рухатись до протилежно зарядженого електрода, а іони з дифузного шару, що відірвались від міцели, рухаються у протилежному напрямі. Так відбувається електрофорез. Цілком аналогічне явище відбувається і при електроосмосі. Кварцеві піщинки або інший матеріал, який утворює пористу перегородку, мають на своїй поверхні ПЕШ, який нічим не відрізняється від ПЕШ колоїдних міцел. В електричному полі іони з дифузного шару ПЕШ відщеплюються і, захоплюючи молекули води, прямують до протилежно зарядженого електрода. Якщо у пористій перегородці є дрібні частинки, що здатні рухатись, помітне їх переміщення, як у першому досліді Ф. Рейсса. Якщо ж пориста перегородка міцна, електроосмос не супроводжується електрофорезом. Аналогічним руйнуванням дифузного шару ПЕШ пояснюється ефект седиментації й ефект протікання. Кількісні вимірювання будь-якого з електрокінетичних явищ дозволяють обчислити значення  $\xi$ -потенціалу. Величина  $\xi$ -потенціалу, що розрахована для багатьох золів, становить 20–80 мВ. Із викладеного вище зрозуміло, що  $\xi$ -потенціал можна визначити тільки електрокінетичними методами, коли в електричному полі відбувається рух дисперсних часток або рідини. Саме тому його і назвали електрокінетичним.

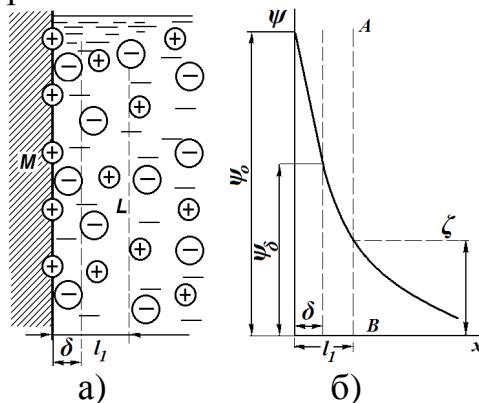


Рис. 23 – Модель будови ПЕШ за Штерном:

а) молекулярна картина; б) зміна потенціалу з відстанню від поверхні твердої фази вглиб розчину



Із рисунка видно, що повне падіння потенціалу  $\psi_0$  складається з падіння потенціалу  $\psi_\delta$  в дифузній частині ПЕШ і різниці потенціалів ( $\psi_0 - \psi_\delta$ ) між обкладками.

Потенціал на цій схемі падає не по прямій у зв'язку з тим, що протиіони, які компенсують заряд, розподілені нерівномірно. Падіння крутіше там, де більше протиіонів і навпаки полого, де їх мало.

## **7.2 Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем**

Під стійкістю дисперсної системи розуміють сталість у часі її стану та основних властивостей: дисперсності, рівномірного розподілу частинок дисперсної фази в об'ємі дисперсійного середовища та характеру взаємодії між частинками. Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяють на ліофільні й ліофобні. Ліофільні дисперсні системи утворюються самодовільно; для них зміна енергії Гіббса утворення має від'ємне значення ( $\Delta G < 0$ ), і вони є термодинамічно стійкими. Ліофобні дисперсні системи самодовільно не утворюються, для них  $\Delta G > 0$ , і вони є термодинамічно нестійкими.

Усі високодисперсні системи мають величезну питому площу поверхні розділу фаз і, таким чином, значну надлишкову поверхневу енергію ( $G_s = \sigma \cdot S$ ). Однак, у ліофільних колоїдних системах велике значення питомої поверхні компенсується взаємодією з розчинником, який добре сольовує поверхню частинок дисперсної фази. Звідси й назва «ліофільний»: ліо(λύω) з грецької – середовище, розчинник, а «філео» (φιλέω) – любити. Міжфазний натяг на межі дисперсної фази й дисперсійного середовища в таких системах дуже низький – до  $0,1 \text{ мДж/м}^2$  і навіть нижчий. У разі ж ліофобних колоїдних систем («фобос» (φοβος) – боятися, ненавидіти) сольватація поверхні частинок розчинником слабка і не може компенсувати надлишкову поверхневу енергію. Тому частинки дисперсної фази можуть злипатися одна з одною в більш великі агрегати. Цей процес називають коагуляцією. При цьому питома площа поверхні, а разом з нею і надмірна вільна поверхнева енергія знижуються ( $G_s = -\sigma \cdot S$ ). До гідрофобних дисперсних систем зараховують піни, емульсії типу „масло у воді”, латекс, суспензії, гідрозолі. Останні вважаються «істинно колоїдними» об'єктами, оскільки їх частинки мають дуже малі розміри ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  м) і є невидимими у звичайні оптичні мікроскопи, вони проходять крізь звичайні фільтри.

М. П. Песков ввів поняття про 2 види стійкості дисперсних систем: седиментаційну (кінетичну) й агрегативну.

*Седиментаційна стійкість* дозволяє системі зберегти рівномірний розподіл частинок в об'ємі, тобто протистояти дії сили тяжіння та процесам осідання та спливання частинок.

*Агрегативна стійкість* дисперсних систем – це здатність протистояти агрегації частинок.

Агрегативна стійкість характеризує здатність колоїдних систем зберігати ступінь дисперсності внаслідок наявності у частинок електричного заряду. Цей

заряд перешкоджає злипанню колоїдних частинок і сприяє утворенню сольватної оболонки в розчинах навколо частинок.

Агрегативна стійкість дисперсних систем досить різна. Одні системи можуть існувати секунди після їх утворення, інші дуже довгочасні. Для надання стабільності гідрофобним системам необхідна присутність тих чи інших факторів стійкості.

Фактори агрегативної стійкості дисперсних систем поділяють на термодинамічні та кінетичні.

До термодинамічних факторів належать такі:

1) *електростатичний* – сприяє виникненню електростатичних сил відштовхування. Він полягає в зменшенні міжфазного натягу внаслідок виникнення ПЕШ на поверхні частинок;

2) *адсорбційно-сольватний* – призводить до зменшення міжфазного натягу при взаємодії частинок дисперсної фази з середовищем та зниження енергії Гіббса поверхні розділу фаз;

3) *ентропійний* – являється додатковим до перших двох факторів та діє у високодисперсних системах, частинки дисперсної фази яких беруть участь у броунівському русі. Суть його полягає у прагненні дисперсної фази до рівномірного розподілу по всьому об'єму системи.

До кінетичних факторів стійкості, які знижують швидкість агрегації частинок дисперсної фази, належать:

1) *структурно-механічний* – пов'язаний з утворенням на поверхні частинок захисних (плівок) шарів, які мають пружність і механічну міцність, стійких до руйнування;

2) *гідродинамічний* – знижує швидкість агрегації внаслідок зміни в'язкості середовища, густини дисперсної фази та дисперсійного середовища.

У реальних системах агрегативна стійкість, звичайно, обумовлена одночасною дією декількох факторів. При цьому основну роль відіграють 2 фактори агрегативної стійкості: електростатичний бар'єр, який утворюється силами відштовхування, та адсорбційно-сольватний бар'єр, який оточує частинку і механічно заважає їй зближенню з іншими частинками.

Агрегативна та седиментаційна стійкості високодисперсних систем тісно пов'язані між собою.

### 7.3 Коагуляція ліофобних колоїдних систем

Втрата агрегативної стійкості виражається в укрупненні частинок за рахунок *коагуляції* («coagulatio» – згортання, згущення), тобто злипанні частинок між собою з утворенням більш крупних агрегатів. При цьому питома площа поверхні, а разом з нею і надлишкова поверхнева енергія знижуються. Якщо дисперсна фаза складається із крапельок рідини або бульбашок, то процес їх злиття називають *коалесценцією* («coalesce» – зростаю, об'єднуюсь).

Коагуляція золів може бути викликана різними факторами: зміною температури (сильне нагрівання або охолодження майже до заморожування), механічною дією (інтенсивне перемішування, струшування, перекачування по

трубам), дією світла та різного роду випромінювань, дією електричних розрядів та ін. Однак найбільш важливий фактор, що викликає коагуляцію, – це дія електролітів.

**Коагуляція під дією електролітів.** Коагуляцію золю викликають усі сильні електроліти, але лише при досягненні певної мінімальної концентрації коагулянту (або коагулятора), яка називається порогом коагуляції. Причому, до досягнення цієї концентрації коагуляція не спостерігається зовсім, а після досягнення порога носить „обвальний” характер, призводячи в більшості випадків до швидкого й повного руйнування колоїдної системи.

**Поріг коагуляції  $\gamma (C_k)$**  прийнято виражати в мілімолях електроліту на 1 л скоагульованого золю (ммоль/л). Величину, що за своїм значенням зворотна до порогу коагуляції ( $1/\gamma$ ) називають коагулюючою дією.

Ознаками коагуляції є помутніння розчину, випадіння осаду, зміна забарвлення (наприклад, коагуляція з перетворенням червоного гідрозолу золота в синій золь), зміна електропровідності та характеру в'язкості.

Експериментально встановлені закономірності при коагуляції електролітами відомі під назвою *правил коагуляції*:

1. Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається лише при досягненні певної концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається *порогом коагуляції* ( $\gamma$ ). Його виражають у ммоль/л.

2. Коагулююча дія властива тому іону електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частки (гранули), причому його коагулююча дія тим сильніша, чим вищий його заряд; ця закономірність називається *правилом Шульце-Гарді (правило значності)*.

3. У ряді органічних іонів коагулююча дія ( $\gamma^{-1}$ ) зростає з підвищенням адсорбційної здатності.

4. У ряді неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія ( $\gamma^{-1}$ ) зростає зі зменшення радіуса гідратованого іона. Коагулююча дія іона тим сильніша, чим слабкіше він гідратований.

Наприклад, для золів з негативно зарядженою гранулою:

$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  зростання коагулюючої дії;

а для золів з позитивно зарядженими гранулами:

$\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$ .

Подібні ряди (ліотропні ряди, ряди Гофмейстера) вже наводились в іонообмінній адсорбції.

В осадах, що одержуються при електролітній коагуляції, завжди присутні іони, які її викликають.

Поріг коагуляції розраховують за пороговим об'ємом електроліту (його об'єм, який затрачено на коагуляцію):

$$C_k = \frac{c_{\text{ел.}} \cdot V_{\text{ел.}}}{V_3 + V_{\text{ел.}}} \text{ (ммоль/л),}$$

де  $c_{\text{ел}}$  – концентрація введенного електроліту, моль/л;

$V_{\text{ел.}}$  – мінімальний об'єм електроліту, який спричинив коагуляцію, мл;

$V_3$  – об'єм золю, мл.

Необхідно мати на увазі, що величина порога коагуляції залежить від низки умов: від моменту його фіксування після внесення електроліту, від методу спостереження, від концентрації золя, що досліджується, та ін., які необхідно вказувати при визначенні порога коагуляції.

#### 7.4 Теорії стійкості і коагуляції колоїдних систем

У процесі розвитку уявлень про стійкість і механізм коагуляції колоїдів розчинами електролітів виникло багато теорій, в яких намагались відповісти на три питання:

- 1) чому коагуляція настає при певній концентрації електроліту-коагулятора;
- 2) чому при цьому головну роль відіграє концентрація іону, який несе заряд, протилежний заряду частки;
- 3) чому вплив заряду іона-коагулятора підпорядковується закономірності, що виражається правилом Шульце-Гарді?

Усі теорії коагуляції в основному можна поділити на адсорбційні й електростатичні. Вони були односторонніми, бо пов'язували процес коагуляції з дією одного фактора.

*Адсорбційна теорія коагуляції* Фрейндіха виходить із положення, що при коагуляції золів іони-коагулятори адсорбуються колоїдними частками відповідно до ізотерми адсорбції  $\alpha = kc^{1/n}$ . При цьому знижуються як повний, так і електрокінетичний потенціали. Зниження  $\zeta$ -потенціалу до критичного значення, при якому починається коагуляція, теорія пояснювала зменшенням числа зарядів потенціалвизначальних іонів унаслідок нейтралізації їх адсорбуючими іонами-коагуляторами. Однак подальші дослідження показали, що ця теорія має граничне використання. У багатьох випадках коагуляція пов'язана зі змінами лише в дифузійному шарі, а заряд потенціалвизначаючих іонів залишається постійним.

*Електростатична теорія коагуляції* Г. Мюллера виходила з того, що введення електроліту в золь не змінює загального заряду в ПЕШ частки, а викликає стискання дифузійного шару. Зменшення товщини іонної атмосфери призводить до зниження  $\zeta$ -потенціалу. Унаслідок чого зменшується стабільність золю. Теорія Мюллера не враховувала адсорбцію введених іонів і їх входження до структури ПЕШ.

Сучасні дослідження вказують на те, що складність процесів коагуляції, їх різноманітність не дозволяють обмежуватися якою-небудь однією з викладених теорій. Великим кроком у розумінні механізму коагуляції, у побудові найбільш загальної теорії коагуляції є роботи Б. В. Дерягіна і Л. Д. Ландау. Теорія ДЛФО (Дерягіна, Ландау, Фервея, Овербека) отримала широке поширення для пояснення стійкості й коагуляції дисперсних систем електролітами.

*Сучасна теорія стійкості гідрофобних дисперсних систем – теорія ДЛФО (Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека).*

Із сучасної точки зору коагуляція ліофобних систем протікає з моменту їх виникнення, але вона загальмована завдяки різним стабілізуючим факторам. У теорії ДЛФО приймається, що стійкість дисперсних систем забезпечується тільки електростатичним фактором стабілізації.

Теорія ДЛФО у своєму класичному варіанті розглядає процес коагуляції як результат спільної дії Ван-дер-Ваальсових сил притягання й електростатичних сил відштовхування між частками. Залежно від балансу цих сил у тонкому прошарку рідини між тілами, що зближуються, виникає або позитивний «розклинювальний тиск», що перешкоджає їх з'єднанню, або негативний, – що призводить до потоншення прошарку і утворення контакту між частками. Тиск, який треба докласти ззовні (збоку твердих часток), щоб стримати рівноважну товщину “розклинювального” прошарку, і називають розклинювальним тиском ( $\Pi$ ).

У теорії ДЛФО розглядання взаємодії 2-х міцел замінено розгляданням взаємодії 2 пластин, розділених розчином електроліту. Існування розклинювального тиску, величина якого залежить від товщини прошарку, було встановлено Дерягіним у прямих експериментах методами зближення повітряної бульбашки зі скляною пластинкою або 2-х схрещених ниток у розчині електроліту.

Відповідно до природи поверхневих сил розрізняють різні складові  $\Pi$  (молекулярна, електростатична, структурна, адсорбційна). Вони вважаються позитивними, якщо викликають відштовхування поверхонь, і негативними – якщо викликають їх притягання. Стан системи залежить від балансу енергії притягання й енергії відштовхування. Перевага енергії відштовхування приводить до стійкості системи, перевага енергії притягання викликає порушення агрегативної стійкості, тобто коагуляцію.

У початковому спрощеному вигляді теорія ДЛФО кількісно враховує лише електростатичну і молекулярну складові.

Зміна енергії взаємодії між двома частками в залежності від відстані між ними можна зобразити на графіку.

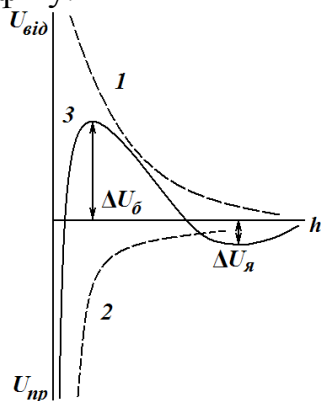


Рис. 24 – Потенціальні криві взаємодії колоїдних частинок:  
1 – енергія відштовхування; 2 – енергія притягання; 3 – сумарна енергія взаємодії;  $h$  – відстань між частками.

Енергія притягання зумовлена силами Ван-дер-Ваальса і змінюється обернено пропорційно квадрату відстані між частками, радіус дії 1–100 нм.

Сили відштовхування, згідно з теорією ДЛФО, носять електростатичний характер. Вони проявляються, якщо дві однойменно заряджені частки зближуються настільки, що їх дифузні шари взаємно перекриваються. Енергія відштовхування зменшується від відстані згідно з експоненціальним законом.

Оскільки складові розклинювального тиску мають різні знаки ( $U_{\text{від}} > 0$ ,  $U_{\text{пр}} < 0$ ), то знак сумарного розклинювального тиску залежить від переважання якоїсь з взаємодій. Аналіз результуючої потенційної кривої дає змогу виділити на ній такі характерні ділянки:

1) у зоні малих відстаней (2–10 нм) на кривій є глибокий первинний мінімум (потенційна яма), що вказує на значну перевагу енергій притягання – відповідає безпосередньо за злипання часток;

2) у зоні великих відстаней також може бути деяка перевага енергії притягання (другий мінімум) – притягання часток крізь прошарок середовища;

3) у зоні середніх відстаней (10–100 нм) на кривій є максимум, потенційний бар'єр, що перешкоджає злипання часток. Практика показує, що вже при  $\psi_\delta \approx 20$  мВ виникає потенційний бар'єр, що забезпечує агрегативну стійкість.

На малих і великих відстанях експонента зменшується значно швидше, ніж ступінна функція та переважає енергія притягання.

Схема взаємодії колоїдних часток зображена на рис. 25:

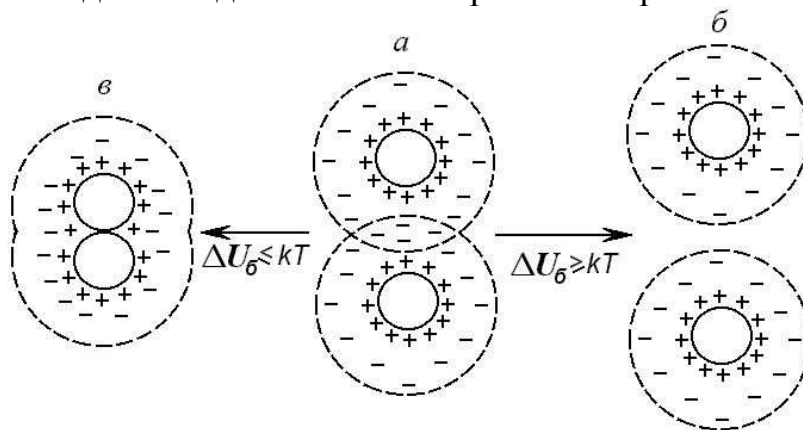


Рис. 25 – Схема взаємодії колоїдних частинок:

а) перекривання дифузних шарів; б) агрегативно стійка система; в) коагуляція

Частинки дисперсної фази мають певну кінетичну енергію ( $kT$ ), завдяки якій вони можуть зближатися на ту або іншу відстань.

Розрізняють 3 найбільш характерні види потенційних кривих, які відповідають певним станам стійкості дисперсних систем:

1) відповідає такому стану дисперсної системи, коли при будь-якій відстані між частками переважає енергія притягання над енергією відштовхування. Не змінює цього  $U_{\text{max}} \ll K_T T$  співвідношення і тепловий рух молекули – спостерігається швидка коагуляція, яка йде незворотно;

2) крива вказує на наявність достатньо високого потенційного бар'єру і вторинного мінімуму: має місце подальша взаємодія двох часток, при якій вони не можуть розійтись (їх утримують сили притягання) і не можуть наблизитись впритул, оскільки цьому перешкоджають сили відштовхування. За таких умов утворюються структуровані системи – гелі, в яких зазвичай зберігаються прошарки середовища між частками. Очевидно, що такий стан відповідає зворотності коагуляції. Пептизація можлива після усунення вторинного мінімуму або його зменшення до значення менше  $K_B T$ ;

3) коли бар'єр високий ( $U_{\max} \gg KT$ ) при відсутності другого мінімуму або при його глибині  $\gg KT$ , частки не можуть перейти бар'єр і розходяться, ми маємо справу з агрегативно стійкою системою.

При введенні в систему багатовалентних іонів значення  $\psi_\delta$  і  $\lambda$  ліофобних міцел зі зростанням концентрації електролітів падають дуже різко, чим і пояснюється якісно правило Шульце-Гарді.

В усіх випадках при цьому руйнується енергетичний бар'єр і метастабільна система самочинно переходить в більш стійкий стан. Дисперсна фаза переходить в коагулят.

За теорією ДЛФО вважається, що швидка коагуляція настає при зниженні висоти потенційного бар'єру до нуля.

При концентрації електроліту, рівній, порогу коагуляції, потенційна крива дисперсної системи знаходиться в зоні негативних значень координат, тільки її максимум, який відповідає нульовому потенційному бар'єру, лежить на вісі абсцис.

З умов  $U_{\max} = 0$  вдалося знайти вираз для потрібної концентрації електроліту  $C_{\text{ел-та}} = \gamma$  (закон шостого ступеня):

$$\gamma = \text{const}/z^6.$$

Це означає, що для іонів із зарядами  $z = 1, 2, 3$  теорія передбачає співвідношення значень  $\gamma^{-1} = 1:64:729$ . Таким чином, емпіричне правило Шульце-Гарді одержало теоретичне обґрунтування.

Згідно з теорією ДЛФО при швидкій коагуляції колоїдних систем електролітами можливі два механізми: *концентраційний і нейтралізаційний*.

При *концентраційній* коагуляції втрата стійкості колоїдних систем викликається стисненням дифузійної частини ПЕШ при незмінному  $\psi$  – потенціалі поверхні. Концентраційна коагуляція спостерігається в золях з високим  $\zeta$ -потенціалом часток (високим їх зарядом) при збільшенні концентрації електроліту, тобто іонної сили розчину. При цьому стиснення дифузного шару є наслідком двох причин:

1) переміщення частини протиіонів із дифузного шару в адсорбційний, що веде до додаткової компенсації  $\zeta$ -потенціалу;

2) ослаблення дифузії протиіонів і зменшення розмитості дифузного шару за рахунок збільшення іонної сили дисперсійного середовища. Цей фактор є домінуючим для систем із сильно зарядженими частками.

*Нейтралізаційна (або адсорбційна) коагуляція* відбувається в результаті зменшення  $\psi$ -потенціалу твердої поверхні внаслідок адсорбції протиіонів і характерна для колоїдних систем із слабо зарядженими частками. Цей вид коагуляції спричиняють електроліти, які мають іон, здатний до специфічної адсорбції на поверхні часток і заряджений протилежно їм. Здатність до специфічної адсорбції різко зростає зі збільшенням заряду іона-коагулятора. Коагуляція настає при досягненні критичного значення дзета-потенціалу. Для більшості електролітів це значення дорівнює:  $\xi = 0,03V$ .

*Колоїдний захист*. Стійкість ліофобних систем (золів) проти коагуляції зростає у присутності ВМС (білків, полісахаридів і т. п.). Це проявляється в підвищенні значень порогів коагуляції у захищеного золю і відхиленням від

правила Шульце-Гарді. Здатність захищати золі кількісно виражають *захисним числом*, що дорівнює кількості міліграмів сухої ВМС, яка захищає 10 мл золю від коагуляції за прилиття до золю 1 мл 10 % розчину NaCl. Залежно від природи золю захисне число називають «золотим», якщо воно стосується золю золота, «срібним» – золю срібла, «залізним» – золю гідроксиду заліза і таке інше. Очевидно, що чим менше захисне число, тим вища ефективність стабілізації. Найбільш сильну захисну дію мають білки, желатин, казеїнат натрію (захисні числа  $0,01 \div 0,1$ ), а більш слабким – крохмаль, декстрин (захисні числа  $20 \div 45$ ). Механізм захисної дії пояснюється тим, що макромолекули ВМС адсорбуються на поверхні колоїдних часток, утворюючи адсорбційні сольватні оболонки, які підвищують гідрофільність колоїдних частинок. Унаслідок цього підсилюється взаємодія частинка–розчин. Сольватні оболонки забезпечують великий розклинювальний тиск при наближенні двох частинок і перешкоджають їх злипанню. Захисна дія підсилюється, якщо в адсорбційному шарі ВМС утворюються гелеподібні структури, які мають підвищену міцність та пружність (це стосується, наприклад, желатину). Водночас при малих додаваннях ВМС у низці випадків спостерігається не підвищення, а зниження стійкості колоїдів. Це явище називають *сенсibiliзацією*.

Адсорбція однієї макромолекули різними її кінцями на двох частинках дисперсної фази призводить до їх з'єднання й утворення так названих *флокул* – пари колоїдних часток, зв'язаних між собою через прошарок розчинника. Такий шлях коагуляції, який призводить до утворення пухкого осаду, називають *флокуляцією*. Реагентами-флокулянтами можуть виступати полівінілові спирти, крохмаль та інші.

*Особливі явища, що спостерігаються при коагуляції електролітами:*

1) явища "неправильних рядів" – спостерігається при додаванні багатовалентних іонів із зарядом, протилежним заряду частинок.

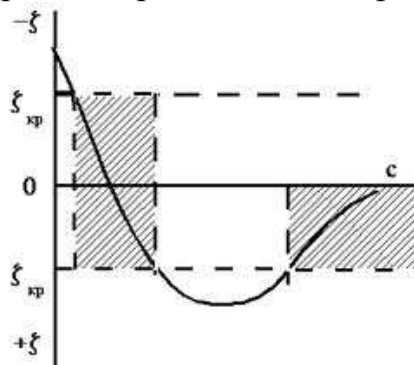


Рис. 26 – Чергування зон стійкості та нестійкості при введенні в золь з негативно зарядженими частинками електроліту з багатовалентним катіоном (зони нестійкості заштриховані)

Спочатку  $\xi > \xi_{\text{крит.}}$ , що відповідає стійкій зоні. Збільшення концентрації електроліту призводить до коагуляції – нестійка зона ( $-30 \div +30$  мв). Далі відбувається перезарядка колоїдної частинки – стійка зона ( $\xi > \xi_{\text{крит.}}$ ), подальше збільшення концентрації призводить до концентраційної коагуляції.



Явище "неправильних рядів" відоме давно й отримало свою назву, коли перезарядка частинок золів була мало досліджена. Чергування зон стійкості при додаванні до золю багатовалентних іонів цілком закономірне, тому термін "неправильні ряди" має розглядатися як умовний;

2) *коагуляція сумішами електролітів* – при коагуляції золю сумішню двох електролітів можуть мати місце три граничних випадки:

- *адитивна дія електролітів* – електроліти діють ніби незалежно один від одного, підсумовуючи коагулююча дію (KCl і NaCl);

- *антагонізм електролітів* – один електроліт послаблює дію іншого. Електроліти ніби протидіють один одному і для коагуляції золю їх потрібно додати більше, ніж це потрібно за правилом адитивності;

- *синергізм електролітів* – кожен електроліт посилює дію іншого і для коагуляції золю їх потрібно додати менше, ніж це потрібно за правилом адитивності.

*Взаємна коагуляція* золів відбувається при взаємодії золів з різнойменно зарядженими колоїдними частинками. Її можна розглядати як окремий випадок коагуляції електролітами. Наприклад, золь гідроксиду заліза (позитивно заряджені колоїдні частинки) і золь сульфідну миш'яку (негативно заряджені колоїдні частинки). Взаємна коагуляція колоїдних частинок застосовується на водоочисних станціях.

## ТЕМА 8. КОАГУЛЯНТИ

### 8.1 Прояснення води коагулюванням

Природні води – складні багатокомпонентні системи, які містять солі (переважно у вигляді іонів, молекул і комплексів), органічні речовини (у молекулярних сполуках і колоїдному стані), гази, дисперговані домішки.

У завислому стані в природних водах містяться глинисті, піщані, гіпсові й вапняні частинки; в колоїдному – речовини органічного походження, силікатна кислота, алюмосилікати, фульвокислоти, гумати; в істинно розчиненому стані – в основному мінеральні солі, які поставляють у воду іони. Наявність домішок у воді надає їй таких властивостей, як каламутність і кольоровість. Каламутність води зумовлена присутністю в ній дрібнодисперсних і колоїдних речовин неорганічного й органічного походження. Причиною каламутності поверхневих вод є, насамперед, мули, силікатна кислота, гідроксиди заліза й алюмінію, органічні колоїди і різноманітні організми та планктон. У ґрунтових водах каламутність зумовлена в основному наявністю в них нерозчинних мінеральних речовин. Кольоровість природних вод зумовлена, головним чином, присутністю в них гумусових речовин і сполук заліза (III), а також мікроорганізмів, часток мулу. Обробка води з метою видалення колоїдних і грубодисперсних домішок називається проясненням. Знебарвлення води полягає у зниженні концентрації забарвлених сполук.

Прояснення води здійснюється коагулюванням. Процес коагуляції (злипання частинок колоїдів при їхньому зіткненні у процесі теплового руху) дозволяє видалити з води завислі речовини, зменшити кольоровість води до необхідного рівня, зменшити концентрацію органічних забруднень. При

коагулюванні видаляються іони важких металів, синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР), феноли, аміни та ін.

Коагуляція як метод прояснення води полягає в обробці води хімічними реагентами – коагулянтами. До коагулянтів належать солі полівалентних металів сильних кислот (переважно сульфати й хлориди алюмінію та феруму):

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – сульфат алюмінію;

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – сульфат заліза (II) (залізний купорос);

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – хлорид заліза (III);

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – сульфат заліза (III).

Серед сполук алюмінію найбільш розповсюджений сульфат алюмінію, що ефективний в інтервалі значень pH 5–7,5. Він добре розчиняється у воді та має відносно низьку вартість. Його застосовують у сухому вигляді або у вигляді 50%-ного розчину. Із солей заліза ефективнішими коагулянтами є солі тривалентного заліза. Солі заліза як коагулянти мають низьку переваг перед солями алюмінію: кращу дію виявляють при низьких температурах води; більш широка зона оптимальних значень pH середовища; велика міцність і гідравлічна крупність пластівців; можливість використовувати для вод з більш широким діапазоном сольового складу; здатність усувати шкідливі запахи і присмаки, обумовлені присутністю сірководню. Однак є і недоліки: утворення при реакції катіонів заліза з деякими органічними сполками сильно забарвлених розчинних комплексів; сильні кислотні властивості підсилюють корозію апаратури; менш розвинена поверхня пластівців. При використанні сумішей  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  і  $\text{FeCl}_3$  у співвідношенні від 1:1 до 1:2 досягається кращий результат коагулювання, ніж при роздільному використанні реагентів.

Оскільки коагулянтами є солі сильних кислот і слабких основ, при введенні у воду вони гідролізуються, утворюючи пластівці гідроксидів металів, які швидко осідають під дією сили тяжіння. Оскільки колоїдні частинки мають слабо виражений негативний заряд, а пластівці коагулянту – позитивний заряд, то між ними виникає взаємне притягання. Пластівці мають здатність вловлювати колоїдні та зважені частинки й агрегувати їх.

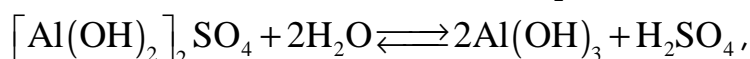
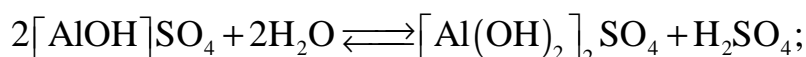
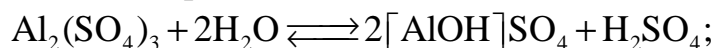
Коагуляція домішок у процесі прояснення води – складний фізико-хімічний процес, який складається з трьох стадій:

1) гідроліз коагулянту, який сприяє утворенню колоїдного розчину гідроксиду металу;

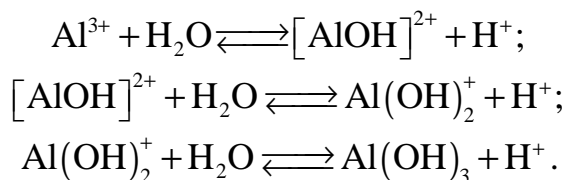
2) коагуляція золя коагулянту, що сприяє виникненню умов для взаємодії з колоїдними й грубодисперсними домішками води;

3) процес утворення пластівців, який завершується седиментацією.

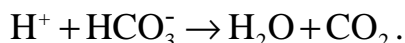
У процесі обробки води необхідно підтримувати оптимальні умови для кожної стадії процесу. Гідроліз сульфату алюмінію протікає з утворенням складних іонів, заряд яких залежить від pH середовища. На процес коагуляції істотно впливає сольовий склад води, температура. Розглянемо гідроліз алюмінію, що проходить за трьома стадіями:



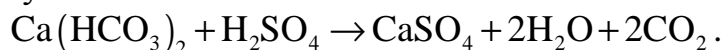
або в іонному вигляді:



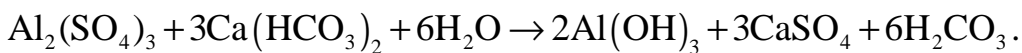
Процес гідролізу оборотний, тому накопичення в розчині іонів  $\text{H}^+$  гальмує його. Щоб забезпечити повноту протікання гідролізу (пряма реакція) необхідно зв'язувати іони гідрогену  $\text{H}^+$  у малодисоційовану сполуку. Таку функцію виконують гідрокарбонат-іони  $\text{HCO}_3^-$ , які завжди присутні в природних водах:



Із цього випливає, що неодмінною умовою нормального перебігу процесу коагуляції є наявність у воді певної лужності (лужного резерву), яка забезпечується в природних водах іонами  $\text{HCO}_3^-$  (гідрокарбонатами кальцію і магнію). Гідрокарбонат кальцію  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  перетворює кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  або  $\text{HCl}$ ), що утворюється під час гідролізу коагулянту, у малодисоційовану карбонатну кислоту:



Таким чином, рівняння гідролізу сульфату алюмінію в *природній воді* має вигляд:



Для того щоб процес коагуляції відбувався ефективно, вміст  $\text{HCO}_3^-$ -іонів має бути як мінімум еквівалентним кількості сульфату алюмінію, який додають до води. В іншому випадку гідроксид алюмінію не утворює колоїдного розчину, коагуляція не відбувається. Для ефективного перебігу реакції потрібен деякий надлишок лужності. Природна лужність води більшості водойм достатня для забезпечення коагуляції навіть високими дозами коагулянту. У тому випадку, коли лужність природної води виявляється недостатньою для зв'язування іонів гідрогену, її підвищують додаванням вапна, кількість якого розраховують.

На процес коагуляції істотно впливає сольовий склад води. Аніони слабких кислот обумовлюють ємність буфера, сприяючи гідролізу коагулянта. Катіони можуть змінювати заряд колоїдних частинок. Наприклад, у жорстких водах негативно заряджені колоїдні частинки за рахунок адсорбції іонів кальцію та магнію можуть отримати позитивний заряд. При значеннях  $\text{pH} > 7$  цей заряд може нейтралізуватися іонами з сірчаноокислого алюмінію, а іон алюмінію буде повністю гідролізуватися до  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Доза коагулянту в цьому випадку буде менша, ніж при коагуляції глинистої суспензії з негативно зарядженими частинками. Отже, іон-партнер чинить істотний вплив на процес коагуляції у водах з підвищеною жорсткістю. Із додаванням у воду коагулянту у часток відбувається стиснення подвійного електричного шару, що сприяє зближенню їх на таку відстань, де проявляються міжмолекулярні сили тяжіння, і частинки укрупнюються.

Необхідною умовою взаємної коагуляції є рівність протилежних зарядів частинок золів. Якщо ця умова не дотримується, коагуляція протікає не повністю незалежно від концентрації коагулянту. Таким чином, взаємна коагуляція колоїдів протікає у вузькій зоні їх концентрації.

На процес коагуляції впливає не тільки лужність, сольовий склад, але й рН (оптимальне значення 5,5–6,5), температура, інтенсивність перемішування, кількість грубої зависі, гумінових речовин тощо. Тому визначення оптимальної дози коагулянту за допомогою теоретичних розрахунків недостатньо.

## 8.2 Доза коагулянта

Кількість коагулянту, введенного до певного об'єму води називається дозою коагулянту. Її виражають у мг/л, ммоль-екв/л або г/см<sup>3</sup>, моль-екв/м<sup>3</sup>.

Оптимальна доза коагулянту ( $D_k$ ) – мінімально можлива в певних умовах доза, що відповідає найкращому проясненню або знебарвленню води. Це така доза, при якій якість очищеної води практично не залежить від кількості введенного реагенту, а контрольовані показники (каламутність, кольоровість) відповідають вимогам Стандарту.

На практиці для кожного зразка води оптимальна доза коагулянту встановлюється в лабораторних умовах пробним коагулюванням. Оптимальною дозою називається найменша концентрація коагулянту, що дає найбільше зниження каламутності.

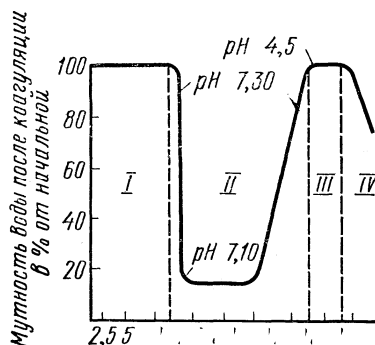


Рис. 27 – Залежність процесу коагулювання від концентрації коагулянту

На рис. 27 зображена крива процесу коагулювання дрібнодисперсної глинистої суспензії сірчаноокислим алюмінієм. При малих концентраціях коагулянту каламутність води не змінюється (зона I), але при збільшенні його концентрації каламутність різко знижується до певної величини (зона II). При концентрації коагулянту близько 20 мг/л відбудеться повна взаємна нейтралізація зарядів у колоїдних частинок. Збільшення дози коагулянту вище 100 мг/л призводить до перезарядження колоїдних частинок, і мутність води може збільшуватися до первинної (зона III). У процесі пробного коагулювання враховуються фактори, що впливають на процес коагуляції, а саме: температура, рН розчину, інтенсивність перемішування і сольовий склад води. Крім виявлення необхідної дози коагулянту досліди за пробним коагулюванням встановлюють: 1) швидкість утворення пластівців, 2) кінетику випадання осаду і 3) кінетику ущільнення осаду. Ці дані необхідні для раціонального проектування споруд, в яких проводяться коагулювання і відстоювання.

Орієнтовно оптимальну дозу коагулянту можна розрахувати залежно від каламутності та кольоровості води за емпірично встановленим формулами:

а) для каламутних вод  $D_k = 3,5\sqrt{K}$  ;

б) для кольорових вод  $D_k = 4\sqrt{K'}$  ,

де  $D_k$  – доза коагулянту – безводного сульфату алюмінію  $Al_2(SO_4)_3$ , мг/л;  $K$  – каламутність води, мг/л;  $K'$  – кольоровість води в градусах кольоровості платино-кобальтової шкали.

Визначення каламутності здійснюють фотометричним методом.

*Контактна коагуляція.* В основі процесу контактної коагуляції лежить властивість дрібних частинок, що забруднюють воду, адсорбуватися на поверхні великих часток піску або зваженого осаду, через який проводиться фільтрування. Перед фільтруванням у воду вводиться оптимальна доза коагулянту, при цьому відбувається стиснення дифузного шару частки (система переходить у стан, близький до ізоелектричного), а процес укрупнення їх прискорюється зіткненням із зернистим завантаженням.

При фільтруванні дрібні частинки стикаються з зернами піску або осаду так близько, що між ними виявляються сили Ван-дер-Ваальса, що зумовлюють фізичну адсорбцію. Це підтверджується швидкістю освітлення води за 5–10 с – час, характерний для фізичної адсорбції, замість 20–40 хв при коагулюванні у звичайних умовах. Швидкості процесу освітлення сприяє велика ймовірність зіткнення між великими частками і дрібними, ніж між двома дрібними. Досвідом встановлено, що контактна коагуляція дає більш високий ефект освітлення і скорочує тривалість очищення води від зважених речовин.

Для інтенсифікації процесів коагуляції у воду, що очищається додають *флокулянти* (високомолекулярні з'єднання), які викликають процес флокуляції.

### 8.3 Флокулянти

Видалення органічних речовин при одержанні питної води з відкритих і підземних джерел водопостачання – одне з найважливіших завдань сучасної технології водопідготовки. Відомо, що основну частину органічних речовин природних вод становлять гумінові речовини у формі гумінових та фульвокислот. Вони обумовлюють забарвлення природних вод, а також значно погіршують якість питної води через утворення у процесі хлорування великої кількості токсичних хлорорганічних сполук, що мають кумулятивну та канцерогенну дію. Технологічні процеси, які лежать в основі підготовки води для комунально-побутових та промислових потреб, зазвичай використовують для вилучення розчинених органічних сполук такі явища, як коагуляція, флокуляція, сорбція на активованому вугіллі.

*Флокуляція* – процес утворення пухких пластівцеподібних агрегатів (флокул) із дрібних частинок дисперсної фази, що знаходяться в завислому стані. Флокуляція – різновид коагуляції. У присутності флокулянтів відбувається зчеплення частинок дисперсної фази і виникнення просторових дисперсних структур. Найбільше практичне значення має флокуляція у водному середовищі, викликана високомолекулярними флокулянтами-

поліелектролітами або неіоногенними полімерами. При цьому найбільш імовірна так звана адсорбційна флокуляція – з'єднання частинок у результаті адсорбції окремих сегментів макромолекулярного ланцюга флокулянтів на різних частинках. Можливі також й інші механізми: взаємодія між молекулами флокулянтів, кожна з яких адсорбційно пов'язана з однією частинкою, неадсорбційна флокуляція (за механізмом гідрофобних взаємодій). Адсорбційна флокуляція відбувається, як правило, при оптимальному співвідношенні концентрацій флокулянтів і частинок дисперсної фази. На кінетику і повноту флокуляції, а також структуру і властивості флокул впливають, з одного боку, молекулярна маса, ступінь іонізації, конформація макромолекул флокулянтів, з іншого, – знак і густина поверхневих зарядів, розмір і форма колоїдних частинок, хімічний склад їх поверхні. Надлишок флокулянтів може не тільки погіршити флокуляцію, але й викликати зворотний процес – дефлокуляцію, або пептизацію.

У колоїдних системах з неоднорідною за складом дисперсною фазою розрізняють загальну (невибірккову) і селективну (виборчу) флокуляції. У першому випадку флокули утворюються сукупністю частинок різної природи, у другому – переважно частинками одного з компонентів дисперсної фази. Селективність пояснюється специфічністю взаємодій флокулянтів із частинками певного типу. Посилити відмінність у властивостях поверхні частинок різного типу і тим самим збільшити селективність дії флокулянтів можна шляхом введення в систему реагентів-модифікаторів, наприклад, низькомолекулярних електролітів або ПАР. Флокуляція може бути селективною також у тому випадку, якщо максимум флокулюючої дії відносно частинок різного типу відповідає різним рівноважним концентраціям флокулянтів у дисперсійному середовищі. Розрізняють неорганічні, органічні та природні флокулянти.

Із *неорганічних* флокулянтів у промисловості застосовують лише полікремнієву кислоту.

*Органічні флокулянти* – різні синтетичні або природні гомо- і сополімери головним чином лінійної будови. За здатністю до електролітичної дисоціації їх ділять на неіоногенні й іоногенні (поліелектроліти). Серед *синтетичних флокулянтів* широко розповсюджені полімери і сополімери акриламід, наприклад, технічний поліакриламід (ПАА). У промисловості він зазвичай використовується як неіоногенний флокулянт. Хімічне модифікування ПАА дозволяє одержувати на його основі флокулянти різних типів і призначення. Практичне значення має також високомолекулярний поліетиленоксид – неіоногенний флокулянт, який часто вживається в поєднанні зі стабілізаторами-антиоксидантами; у деяких випадках використовують полівініловий спирт. З *аніонних флокулянтів* у промисловості застосовують: частково гідролізований ПАА; продукти неповного лужного або кислотного гідролізу поліакрилонітрила; гомо- і сополімери акрилової та метакрилової кислот; до аніонних флокулянтів належать також сополімери малеїнової та фумарової кислот. Практичний інтерес становлять флокулянти з сильнокислотними групами (напр., сульфогрупами) на основі полістиролу, ПАА ін. полімерів.

*Катіонні флокулянти* особливо ефективні при обробці дисперсних систем з негативно зарядженими частинками. Слабоосновні катіонні

флокулянти –полівініламін, поліетиленамін, полівінілпірідіни та ін., що містять у молекулі первинні, вторинні та третинні атоми азоту, сильноосновні поліелектроліти з четвертинними амонієвими або пірідіновими групами.

*Природні флокулянти* виділяють безпосередньо з рослин (напр., крохмаль, поліальгінати) або одержують у результаті хімічної переробки рослин (ефіри целюлози, лігносульфонові та гумінові кислоти) або тварин (напр., хітозан з відходів переробки крабів, креветок, криля), сировини. До цієї групи належать також біофлокулянти, виготовлені методами біотехнологій у вигляді біомаси клітин мікроорганізмів або продуктів їх метаболізму; хімічна основа таких флокулянтів – глікопротеїни, гетерополісахариди та ін.

Використовують флокулянти для очищення води побутового та промислового призначення, знешкодження стічних вод і рідких виробництв, відходів, при видобутку і флотаційному збагаченні корисних копалин, концентруванні латексів. Залежно від кількості та дисперсності фази, в яку додають флокулянт, цілей і умов флокуляції, типу застосовуваного реагенту робочі концентрації флокулянтів змінюються в широких межах. Наприклад, при підготовці води для промислових і побутових потреб флокулянти використовують в концентраціях  $0,1\text{--}50\text{ мг/дм}^3$ , а при очищенні бурового розчину від шламу –  $0,1\text{--}1,5\text{ г/дм}^3$ . Для підвищення ефективності дії флокулянтів їх застосовують у поєднанні з неорганічними коагулянтами.

#### **8.4 Флотаційний метод очищення стічних вод**

Метод флотації застосовується для очищення стічних вод, що містять нерозчинні домішки, які насилу або взагалі не осідають мимоволі. Сутність флотації полягає у створенні умов, при яких відбувається зчеплення зважених речовин з бульбашками повітря та їх спливання на поверхню води з пінистим шаром, який потім віддаляється. Прилипання зважених частинок до поверхні бульбашок повітря відбувається в тих випадках, коли вони погано змочуються водою. Вода добре змочує більшість речовин, крім гідрофобних. Гідрофобізація часток, які добре змочуються водою (гідрофільних), досягається при введенні у воду поверхнево-активних речовин. До їх числа належать нафта, мазут, смоли, нафтенові та жирні кислоти, наприклад, олеїнова, стеаринова та ін., сульфол, аміни і т. д. Поверхнево-активні речовини адсорбуються поверхнею зважених часток, орієнтуючись таким чином, що їх полярні групи спрямовані в бік полярної рідини – води.

Важливе значення для флотації має стійкість бульбашок повітря. Для досягнення такої стійкості у воду вводять піноутворювачі, що підвищують крупність і стійкість бульбашок повітря за рахунок адсорбції на поверхні розділу рідина – газ. В якості піноутворювачів застосовують соснове масло, алкиларілсульфонати, алкилсульфонати, крезол та ін.

При зіткненні зважених часток з бульбашками повітря в момент подачі його в стічну рідину, останні прилипають до бульбашок і виносяться з води (спливають) разом з утвореною піною. Спінення води досягається сильним струменем повітря.

Флотаційний метод застосовується для очищення міських стічних вод, що містять масла, жири, мила, феноли стічних вод паперових фабрик, виробництва віскози, нафтопереробних заводів.

## ДЖЕРЕЛА

1. Таубе П. Р., Баранова Л. Г. Химия воды и микробиология [Текст] / П. Р. Таубе, Л. Г. Баранова. – М. : Высш. шк., 1983. – 280 с.
2. Кульский Л. А., Накорчевская Н. Ф. Химия воды: физико-химические процессы обработки природных и сточных вод: учеб. пособие / Л. А. Кульский, Н. Ф. Накорчевская. – К. : Вища шк., 1983. – 240 с.
3. Глинка Н. Л. Общая химия [Текст] / Н. Л. Глинка. – Л. : Хімія, 1987. – 704 с.
4. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія [Текст] : підр. для студентів вищ. навч. закладів / Н. В. Романова. – Київ; Ірпінь: ВТФ "Перун", 1998. – 480 с.
5. Мітрясова О. П. Хімія. Загальна хімія. Хімія довідка [Текст] : навч. посібник / О. П. Мітрясова. – Х. – К. : «Видавничий дім «Професіонал», 2009. – 336 с.
6. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища [Текст] / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна. – К. : Либідь, 1996. – 304 с.
7. Новиков Ю. В. и др. Методы исследования качества воды водоемов / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина, З. Н. Болдина, под ред. А. П. Шицковой. — М. : Медицина, 1990. — 400 с.
8. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1989. – 462 с.
9. Захарченко В. Н. Коллоидная химия [Текст] / В. Н. Захарченко. – М. : Высшая школа, 1989. – 238 с.
10. Беликов С. Е. Водоподготовка. Справочник профессионалов. / С. Е. Беликов. – М. : Аква-Терм, 2007. – 241 с.
11. ГОСТ 27065-86 (СТ СЭВ 5184-85) "Качество вод. Термины и определения".
12. Кульский Л. А., Гороновский И. Т. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. В двух частях. 1980.
13. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М. : Изд. МГУ, 1996. – 680 с.
14. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия [Текст] / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. – М. : Высш. шк., 1990. – 487 с.
15. Кульский Л. А., Шевченко Т. М., Петрова М. В. Химия и микробиология воды. Практикум. / Л. А. Кульский, Т. М. Шевченко, М. В. Петрова. – К. : Вища шк., 1987. – 175 с.
16. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем: Підручник / М. О. Мchedlov-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова і ін.; за ред. М. О. Мchedlova-Петросяна. – Х. : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. – 300 с.



*Навчальне видання*

**ПАНАЙОТОВА** Тетяна Дмитрівна

**Конспект лекцій**

**з курсу**

**«ХІМІЯ ВОДИ»**

*(для студентів 3 курсу денної та заочної форм навчання за напрямом підготовки 6.060103 "Гідротехніка (водні ресурси)" та слухачів другої вищої освіти спеціальності 7.06010108 "Водопостачання та водовідведення")*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

Редактор *С. В. Тимощук*

Комп'ютерний набір *Т. Д. Панайотова*

Комп'ютерне верстання *К. А. Алексанян*

План 2011, поз. 80Л

---

Підп. до друку 19.03.2012

Формат 60×84/16

Друк на ризографі.

Ум. друк. арк. 6,1

Зам. №

Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова

вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: [rectorat@ksame.kharkov.ua](mailto:rectorat@ksame.kharkov.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 4064 від 12.05.2011 р.